

Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen

Dissertation

zur

**Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock**

vorgelegt von

ANNA WANDSCHNEIDER

geb. am 08.07.1980 in Neubrandenburg

Rostock, Juli 2008

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Heintz
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung Physikalische Chemie

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres
Technische Universität Clausthal-Zellerfeld
Institut für Metallurgie

eingereicht am: 02.07.2008

Datum des Rigorosums: 13.11.2008

Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums: 16.12.2008

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ionische Flüssigkeiten	3
2.1. Synthese der ionischen Flüssigkeiten	5
2.2. Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	6
2.3. Auswahl der untersuchten Systeme	8
3. Grenzflächenspannung	11
3.1. Theoretische Grundlagen	11
3.2. Bestimmung der Grenzflächenspannung	14
3.2.1. Pendant-Drop-Methode	14
3.2.2. Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung	18
3.2.3. Aufbau der Messzelle	18
3.2.4. Das Temperiersystem der Messzelle und die Temperaturmessung	20
3.2.5. Die Bildauswertung des Tropfens	22
3.3. Dichtemessung	27
4. Ergebnisse der Messungen der Grenzflächenspannungen	29
4.1. Reine ionische Flüssigkeiten	29
4.2. Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit Alkoholen	41
4.3. Mischungen von [C ₄ MIM][NTf ₂] mit C6-Komponenten	50
5. Diffusion	56
5.1. Theorie der Taylordispersion	58
5.1.1. Grundlage des Experimentes	58
5.1.2. Konzentrationsverteilung in einer Rohrströmung	61
5.1.3. Kontinuitätsgleichung für binäre Gemische	62
5.1.4. Dispersionsgleichung und ihre Lösung	64
5.1.5. Gültigkeit des Experimentes	67
5.2. Apparativer Aufbau	68
5.3. Durchführung der Messung	71
5.4. Auswertung des Experimentes	72
6. Ergebnisse der Diffusionsmessungen	76
6.1. Test der Apparatur	76
6.2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	83
6.3. Bestimmung der hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen	90

7. Zusammenfassung und Ausblick	93
Literaturverzeichnis	94
A. Tabellen zur Grenzflächenspannung	103
A.1. Reine ionische Flüssigkeiten	103
A.2. Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit Alkoholen	105
A.3. Mischungen von [C ₄ MIM][NTf ₂] mit C6-Komponenten	110
B. Geräteparameter	112
B.1. Temperatur	112
B.2. Korrelationsfunktionen für Luft und Wasser	113
B.3. Bestimmung der Außendurchmesser der Kanülen	114
C. Tabellen zur Diffusion	116
C.1. Bedingungen für Taylor-Dispersion	116
C.2. Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes	117
C.3. Diffusionskoeffizienten	119
C.4. Bestimmung des effektiven hydrodynamischen Radius der diffundieren- den Teilchen	120
D. Chemikalien	122
D.1. Synthese der ionischen Flüssigkeiten	122
D.2. Charakterisierung der untersuchten Substanzen	123
Danksagung	125
Erklärung	126
Lebenslauf	127

Abbildungsverzeichnis

2.1. Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen zu ionischen Flüssigkeiten	4
2.2. Allgemeiner Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten	5
2.3. Auswahl von gebräuchlichen Kationen der ionischen Flüssigkeiten . . .	7
2.4. Auswahl von gebräuchlichen Anionen der ionischen Flüssigkeiten	7
3.1. Konzentrationsverlauf $c(z)$ über eine Phasengrenze	12
3.2. GIBBS Dividing Surface	13
3.3. Form eines mit einer CCD-Kamera aufgenommenen hängenden Tropfens	15
3.4. Profil eines Tropfens und seine charakteristischen Größen	16
3.5. Aufbau des Tensiometers	19
3.6. Messzelle	21
3.7. Histogramm	23
3.8. Setzen der Grenzlinien	24
3.9. Messprinzip für flüssig-flüssig Zweiphasensysteme	26
4.1. Experimentell ermittelte Dichten ρ der reinen ionischen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.	30
4.2. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung σ der reinen ionischen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.	32
4.3. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	35
4.4. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	35
4.5. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	36
4.6. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	36
4.7. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Li- teraturwerten.	37
4.8. Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Li- teraturwerten.	37
4.9. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	38
4.10. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	38
4.11. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	39

4.12. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[N_{4111}][NTf_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	39
4.13. Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[N_{8881}][NTf_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.	40
4.14. Experimentell ermittelte Dichte ρ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[C_4MIM][NTf_2]$ und Methanol bei 298 K.	42
4.15. Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[C_4MIM][NTf_2]$ (x_{IL}) mit 1-Propanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.	45
4.16. Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[C_4MIM][NTf_2]$ (x_{IL}) mit 1-Butanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.	46
4.17. Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[N_{8881}][NTf_2]$ (x_{IL}) mit 1-Propanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.	47
4.18. Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[N_{8881}][NTf_2]$ (x_{IL}) mit 1-Butanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.	48
4.19. Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[N_{8881}][NTf_2]$ (x_{IL}) mit 1-Pentanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.	49
4.20. Entmischungskurve für $[C_4MIM][NTf_2]$ mit 1,2-Hexandiol	50
4.21. Das flüssige Zweiphasensystem $[C_4MIM][NTf_2]$ /Toluol.	53
4.22. Das flüssige Zweiphasensystem $[C_4MIM][NTf_2]$ /Cyclohexanol	54
4.23. Das flüssige Zweiphasensystem $[C_4MIM][NTf_2]$ /1,2-Hexandiol.	55
5.1. Verlauf des idealen Taylor-Experimentes.	59
5.2. Strömungsprofil einer laminaren Strömung in einem dünnen Rohr.	60
5.3. Darstellung der Konzentrationsverteilung am Ende der Kapillare.	62
5.4. Diffusionsvorgänge in einem Rohr.	63
5.5. Schematischer Aufbau der Taylor-Dispersionsapparatur.	69
5.6. Aufwicklung und Temperierung der Kapillare.	70
6.1. Dispersionskurve von Harnstoff in Wasser.	77
6.2. Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Harnstoff in Wasser.	77
6.3. Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient von Harnstoff.	81
6.4. Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[N_{4111}][NTf_2]$	81
6.5. Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[C_4MIM][NTf_2]$	82
6.6. Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[C_4MIM][O_2SO_4]$	82

6.7. Dispersionspeak für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$	85
6.8. Dispersionspeak für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$	85
6.9. Dispersionspeak für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	86
6.10. Dispersionspeak für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	86
6.11. Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser.	87
6.12. Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ in Wasser.	87
6.13. Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser.	88
6.14. Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser.	88
6.15. Auftragung von $\ln D_{12}$ vs. $1/T$	89
6.16. Effektive hydrodynamische Radien der ionischen Flüssigkeiten.	92

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht zur Mischbarkeit von ionischen Flüssigkeiten	9
4.1. Thermischer Volumenausdehnungskoeffizient α_p bei 298 K.	31
4.2. Oberflächenspannung σ , freie Energie der Oberfläche f^σ , innere Energie der Oberfläche u^σ und Entropie der Oberfläche s^σ bei 298 K	34
5.1. Bestimmung des effektiven Radius der Kapillare.	71
6.1. Überprüfung der Durchflussgeschwindigkeit.	78
6.2. Vergleich des Diffusionskoeffizienten von Harnstoff in Wasser.	80
6.3. Ergebnisse der Auftragung $\ln D_{12}$ vs. $1/T$	84
6.4. Viskosität von Wasser bei 1 atm	91
6.5. Mittelwerte der effektiven hydrodynamischen Radien	92
A.1. Dichten ρ der reinen ionischen Flüssigkeiten.	103
A.2. Oberflächenspannung σ der reinen ionischen Flüssigkeiten.	104
A.3. Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit Me- thanol.	105
A.4. Dichten ρ , Oberflächenspannungen σ und molare Exzessvolumina V_m^E der Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol.	106
A.5. Dichten ρ , Oberflächenspannungen σ und molare Exzessvolumina V_m^E der Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Butanol.	106
A.6. Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1- Propanol.	107
A.7. Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol. . . .	107
A.8. Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1- Butanol.	108
A.9. Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Butanol. . . .	108
A.10. Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1- Pentanol.	109
A.11. Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Pentanol. . . .	109
A.12. Das Flüssig-Flüssig System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2] + \text{Toluol}$	110
A.13. Das Flüssig-Flüssig System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2] + \text{Cyclohexanol}$	110
A.14. Das Flüssig-Flüssig System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2] + 1,2\text{-Hexandiol}$	111
B.1. Kalibrierdaten für Pt100	112
B.2. Außendurchmesser der Kanülen	115

C.1. Parameter nach Gl. (5.45–5.50), 298 K.	116
C.2. Parameter nach Gl. (5.45–5.50), 333 K.	116
C.3. Experimentell ermittelte Extinktion von Harnstoff in Wasser bei 200 nm.	117
C.4. Experimentell ermittelte Extinktion von [C ₂ MIM][NTf ₂] in Wasser bei 210 nm.	117
C.5. Experimentell ermittelte Extinktion von [C ₄ MIM][NTf ₂] in Wasser bei 210 nm	117
C.6. Experimentell ermittelte Extinktion von [C ₂ MIM][EtSO ₄] in Wasser bei 210 nm.	118
C.7. Experimentell ermittelte Extinktion von [C ₄ MIM][OcSO ₄] in Wasser bei 210 nm.	118
C.8. Reale Konzentration der ionischen Flüssigkeiten in der wässrigen Lösung.	119
C.9. Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur.	119
C.10. Effektive hydrodynamischen Radien (stick-Bedingung).	120
C.11. Effektive hydrodynamischen Radien (slip-Bedingung).	121
D.1. Charakterisierung der verwendeten Substanzen	124

Abkürzungsverzeichnis

Ionische Flüssigkeiten

IL	– ionische Flüssigkeit
RTIL	– „Room Temperature Ionic Liquid“
[R ¹ R ² IM]	– 1,3-bisubstituiertes Imidazolium
[C ₂ MIM]	– 1-Ethyl-3-methylimidazolium
[C ₄ MIM]	– 1-Butyl-3-methylimidazolium
[N ₄₁₁₁]	– Butyltrimethylammonium
[N ₈₈₈₁]	– Methyltrioctylammonium
[HSO ₄]	– Hydrogensulfat
[MeSO ₄]	– Methylsulfat
[EtSO ₄]	– Ethylsulfat
[OcSO ₄]	– Octylsulfat
[NTf ₂]	– bis(trifluormethylsulfonyl)imid
X	– einfach geladenes Anion
BF ₄ [–]	– Tetrafluoroborat
PF ₆ [–]	– Hexafluorophosphat

Sonstige Chemikalien

1-PrOH	– 1-Propanol
1-BuOH	– 1-Butanol
1-PnOH	– 1-Pentanol
1-HexOH	– 1-Hexanol
CH ₂ Cl ₂	– Dichlormethan
LiNTf ₂	– Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid
MY	– Metallsalz
HY	– starke Säure
MY _x	– Lewis-Säure
RX	– Alkylierungsreagenz
Cl [–]	– Chlorid
NO ₃ [–]	– Nitrat
SO ₄ ^{2–}	– Sulfat
AlCl ₄ [–]	– Haloaluminat

Formelzeichen allgemein

T	– absolute Temperatur in K
θ	– Temperatur in °C

p	– Druck
Δp	– Druckdifferenz
T_c	– kritische Temperatur
V	– Volumen
V_m	– molares Volumen
V_m^E	– molares Exzessvolumen
g	– Erdbeschleunigung
ϱ	– Dichte
m	– Masse
k	– Federkonstante
τ	– Schwingungsdauer
s	– Bogenlänge
ϕ	– Winkel
h	– Höhe
G	– freie Enthalpie
S	– Entropie
M	– molare Masse
i	– Komponente
c_i	– Konzentration der Komponente i
x_i	– Molenbruch der Komponente i
w_i	– Massenbruch der Komponente i
μ_i	– chemisches Potential der Komponente i
a	– Aktivität
α_p	– thermischer Volumenausdehnungskoeffizient
∇	– Nabla-Operator
J_i	– Fluss der Komponente i
j	– Massenfluss
η	– dynamische Viskosität
N	– Teilchenzahl
t	– Zeit
k_B	– Boltzmann-Konstante
R	– universelle Gaskonstante
R_t	– Widerstand des Pt100

Formelzeichnung	Grenzflächenspannung
$c(z)$	– Konzentrationsverlauf
σ	– Oberflächenspannung
γ	– Grenzflächenspannung
S^γ	– Entropie der Grenzflächenbildung
a_E	– Eötvös-Konstante
r_1, r_2	– Krümmungsradien eines Tropfens
R	– Radius am Scheitelpunkt eines Tropfens
z_R	– Höhe der Flüssigkeitssäule eines Tropfens

A	– Oberfläche bzw. Grenzfläche
Γ_i^σ	– Oberflächenexzess (Überschusskonzentration)
f^σ	– freie Energie der Oberfläche
u^σ	– innere Energie der Oberfläche
s^σ	– Entropie der Oberfläche

Formelzeichen Diffusion

$(\delta c_i / \delta x)$	– Konzentrationsgradient
D_i	– Interdiffusionskoeffizient
D_{12}, D_{AB}	– binärer Interdiffusionskoeffizient
K	– effektiver Diffusionskoeffizient bzw. Dispersionskoeffizient
r	– radialer Abstand
R	– Radius der Kapillare
r_{eff}	– effektiver Rohrradius
v	– Strömungsgeschwindigkeit
\bar{v}	– mittlere Geschwindigkeit
$v_z(r)$	– Geschwindigkeitsverteilung
$u = \Delta V / \Delta t$	– Volumengeschwindigkeit
\bar{c}	– mittlere Konzentrationsverteilung
c_l	– Konzentration am Ende der Kapillare
l, L	– Länge der Kapillare
$\delta \varrho / \delta t$	– Änderung der Massendichte
t_{ret}	– Retentionszeit
σ	– Varianz der Fehlerfunktion nach Gauss
Re	– Reynoldzahl
De	– Deanzahl
Sc	– Schmidtzahl
F_R	– Reibungskraft
f	– Reibungskoeffizient
r_0	– effektiver hydrodynamischer Radius eines Teilchens
β	– Gleitanteil
E_A	– formale Aktivierungsenergie

sonstige Abkürzungen

im	– nicht mischbar
pm	– partiell mischbar
mi	– mischbar
UCST	– oberer kritischer Entmischungspunkt
n.d.	– nicht detektiert
CCD	– Coupled Cluster Device
GDS	– Gibbs Dividing Surface

1. Einleitung

Die ionischen Flüssigkeiten werden häufig als „green solvents“ bezeichnet. Dies beruht auf der Tatsache, dass sie sehr kleine Dampfdrücke aufweisen und daher nicht über die Dampfphase in die Umwelt gelangen können. Es gibt jedoch kaum Untersuchungen über die biologische Aktivität, Abbaubarkeit oder Verteilung in der Umwelt. Ein Ansatz, um solche Eigenschaften zu bestimmen, sind Messungen der Oberflächenspannung und des Diffusionskoeffizienten, da diese Daten für das Verhalten an Phasengrenzen oder für den Transport von Stoffen wichtig sind. Erste Untersuchungen zum Verhalten der ionischen Flüssigkeiten gegenüber biologischen Zellen wurden bereits von der BASF AG und Merck KGaA vorgenommen, diese Untersuchungen zeigen jedoch nur Hinweise auf mögliches biologisches Verhalten [1, 2].

Die Eigenschaften der Grenzfläche sind von großem Interesse, wenn es um Trennprozesse geht, denn über die Grenzfläche findet der Stoff- und Wärmetransport statt. Die Kenntnis und Optimierung der Eigenschaften der Grenzfläche bildet daher in vielen Prozessen, z.B. in der Papierindustrie, in der Pharmazie, in der Kosmetikherstellung, bei der Entwicklung neuer Wasch- oder Lösungsmittel etc., die Grundlage zur Verbesserung von Produktionsprozessen und Produkteigenschaften. Anfangs stand dabei das Benetzungsverhalten von Festkörpern und die Beschreibung von Adsorptionsvorgängen im Mittelpunkt [3, 4]. Heutzutage reichen die untersuchten Probleme von der Konzentrations- und Ladungsverteilung an der Grenzfläche Elektrolytlösung/ Elektrode [5], über das Verhalten von zweidimensionalen Oberflächenfilmen [6] oder die Betrachtung von flüssigkristallinen Systemen mit ihren geordneten Phasen [7] bis hin zur Beschreibung polymerer Systeme [8].

Die wichtigste Eigenschaft der Grenzfläche ist die Grenzflächenspannung. Die Kenntnis und Beeinflussbarkeit dieser Eigenschaft ist besonders wichtig, wenn es um Prozesse geht, bei denen Benetzung, Adsorption, Tropfen- und Blasenbildung eine Rolle spielen oder bei denen grenzflächenaktive Stoffe eingesetzt werden. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung ist daher Gegenstand vieler physikalisch-chemischer Untersuchungen. Die Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung beruhen auf den durch sie beeinflussten Grenzflächeneigenschaften wie Tröpfchenbildung, Benetzbarkeit, Randwinkelbildung, Kapillarität, Spreitung von Flüssigkeiten unter Ausbildung von Monoschichten und Ausbildung von Flüssigkeitslamellen. Während die Anzahl der Daten für die Bulkeneigenschaften wie Dichten, Aktivitätskoeffizienten, Viskositäten und Leitfähigkeiten in der Literatur stetig steigt, sind kaum Daten für die Oberflächenspannung von ionischen Flüssigkeiten [9–23] zu finden.

Die Diffusion ist ein physikalischer Prozess, der zu einer gleichmäßigen Verteilung von Teilchen und somit zur vollständigen Durchmischung zweier Stoffe führt [24]. Sie

beruht auf der thermischen Eigenbewegung von Teilchen. Wenn diese ungleichmäßig verteilt sind, bewegen sich statistisch mehr Teilchen aus Bereichen hoher Konzentration in Bereiche niedriger Konzentration als umgekehrt. Es findet also - makroskopisch gesehen - ein Stoffaustausch statt.

Die Diffusion beeinflusst viele alltägliche Prozesse. So kann mit Hilfe der Diffusion der Transport in lebenden Zellen, die Effektivität von Destillationsprozessen und die Verteilung von Verunreinigungen in der Umwelt beschrieben werden. Weiterhin ist die molekulare Diffusion in Flüssigkeiten häufig der limitierende Faktor bei vielen chemisch-technischen Vorgängen, bei denen der Massenfluss eine Rolle spielt. Das betrifft vor allem Absorptions-, flüssig-flüssig Extraktions- und heterogene Reaktionen [25, 26]. Der Diffusionskoeffizient ist die Transporteigenschaft, die relativ einfach bestimmt werden kann [27] und daher ein wichtiges Werkzeug bei der Entwicklung von Theorien zum flüssigen Zustand ist [28]. Bei der Betrachtung der Diffusion in flüssigen Systemen muss zwischen zwei elementaren Kategorien unterschieden werden: der Selbstdiffusion und der Interdiffusion [29–31]. In dieser Arbeit soll nur die Interdiffusion betrachtet werden. Da der Diffusionskoeffizient eine große Rolle bei Reaktions- und Trennprozessen spielt, ist es verwunderlich, dass bisher nur sehr wenige Publikationen zu den Interdiffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten in anderen Lösungsmitteln existieren. Während der Recherche zu dieser Arbeit konnten nur Daten für das System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ mit Methanol [32] und für Alkylimidazolium Tetrafluoroborate und Hexafluorophosphate mit Wasser [33] gefunden werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Untersuchung der Eigenschaften Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen.

2. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind bei relativ niedriger Temperatur schmelzende Salze mit nicht molekularem, ionischem Charakter. Sie sind bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig und niedrig viskos. Sie besitzen gute Löslichkeiten für eine große Anzahl an anorganischen, organischen und polymeren Substanzen. Darüber hinaus sind sie in der Regel nicht brennbar, nicht korrosiv und haben keinen messbaren Dampfdruck [34].

Ionische Flüssigkeiten stehen immer mehr im Interesse der Forschung. So gibt es seit 2005 eine eigene Konferenz - COIL (Congress on Ionic Liquids), die sich ausschließlich mit ionischen Flüssigkeiten beschäftigt. Weiterhin steigt seit Ende der 1990er die Anzahl der Publikationen pro Jahr stetig (Abb. 2.1) auf mittlerweile über 2000 für die Jahre 2006 und 2007 an. In diesem Jahr existieren bereits 150 Publikationen zu ionischen Flüssigkeiten (Stand 4.2.08).

Für die zunehmende wissenschaftliche Aktivität ist vor allem das neu entdeckte Potential der ionischen Flüssigkeiten verantwortlich. Am Anfang der Erforschung für verschiedene Anwendungen dieser Substanzklasse galt das Interesse nur der elektrochemischen Anwendung, z.B. als Elektrolyt in Batterien [35–37]. Jetzt erhalten die Substanzen mehr Aufmerksamkeit als Lösungsmittel für Reaktionen oder Materialentwicklung, als Extraktionsmedium oder als arbeitende Fluide in mechanischen Anwendungen.

Die ionischen Flüssigkeiten sind definiert als Salze, die einen Schmelzpunkt unter dem Siedepunkt von Wasser aufweisen. Diese Definition sagt jedoch nichts über die Struktur oder Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeiten aus. Weiterhin existiert eine Reihe von verschiedenen Bezeichnungen für die ionischen Flüssigkeiten („ionic liquid“, „molten salts“, „room temperature molten salts“, „low temperature molten salts“, „ambient temperature molten salts“ und „liquid organic salt“).

Die historische Entwicklung der Forschung auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten beginnt am Anfang des 20. Jahrhunderts. Zu dieser Zeit wurde entdeckt, dass einige Alkylammoniumnitratsalze flüssig sind. Die erste ionische Flüssigkeit ist das von P. Walden beschriebene Ethylammoniumnitrat [38]. In den 1960er Jahren berichteten YOKE et al. von der Oregon State University, dass Mischungen von Kupfer(I)chlorid und Alkylammoniumchloriden oft flüssig sind [39]. In den 1970ern wurden so genannte „flüssige Clathrate“ durch ATWOOD von der Universität Alabama entdeckt [40]. Diese Clathrate bestehen aus einem Salz, das sich aus Aluminiumalkyl-Kationen zusammensetzt, welche eine Einlagerungsverbindung mit einem oder mehreren aromatischen Molekülen eingeht. Diese Verbindungen kann man durch die Formel $M[Al_2(CH_3)_6X]$ darstellen, wobei M das anorganische oder organische Kation und X das Halogenid

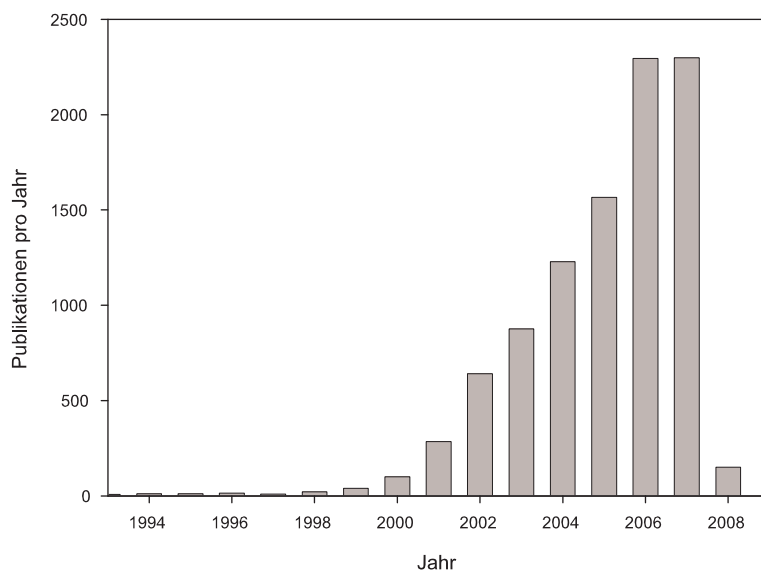


Abbildung 2.1.: Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen zu ionischen Flüssigkeiten

kennzeichnet. Allerdings unterscheiden sich diese „historischen“ ionischen Flüssigkeiten maßgeblich in ihrer Struktur von den aktuell untersuchten und häufig eingesetzten Substanzen.

1963 startete Major (Dr.) Lowell A. King an der „U.S. Air Force Academy“ ein Projekt mit dem Ziel, Salzschnelzen von LiCl-KCl in thermischen Batterien zu ersetzen. Diese Mischung weist eine eutektische Schmelze bei 335 °C auf - für anorganische Salze ist das eine relativ niedrige Temperatur. Trotzdem traten bei dieser Temperatur Probleme durch Korrosion anderer Materialien der Batterie auf.

Anfang der neunziger Jahre (20.Jh.) begann Ken Seddon [41,42] mit einer intensiven Forschung an ionischen Flüssigkeiten. Seit Mitte/Ende der 1990er Jahre hat die Erforschung neuer Bereiche begonnen. Es geht seitdem nicht nur um Elektrochemie und Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten, sondern auch um die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Möglichkeit der Verwendung bei chemischen Prozessen.

Dabei werden sie häufig als alternatives Lösungsmittel zu organischen Substanzen diskutiert. Sie finden weitere Anwendungsmöglichkeiten in der homogenen und heterogenen Katalyse, bei der Stabilisierung von Proteinlösungen, Batterien und Akkumulatoren, Schmiermittel, Tensiden.

Die seit geraumer Zeit forschungsrelevanten ionischen Flüssigkeiten beinhalten Kationen, die aus Imidazolium-, Pyridinium-, Phosphonium- oder Ammonium- Ionen bestehen.

In der Wahl der Anionen ist eine weitere Entwicklung zu beobachten. Anfangs wurde

stark mit klassischen anorganischen Anionen - wie Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , AlCl_4^- - gearbeitet. Später wurden ebenfalls organische Anionen, wie Acetat, Alkylsulfate, aber auch größere Strukturen - wie das Triflat oder das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid - verwendet.

Bekannte Einsatzgebiete für ionische Flüssigkeiten ist die Verwendung als Lösungsmittel in chemischen Reaktionen [43], als Hilfsmittel zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen oder als Hilfsstoff für die Extraktivrektifikation [44]. Es lassen sich viele weitere Beispiele finden. Weiterhin existieren die ersten industriellen Prozesse, bei denen ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden: DIFASOL (IFP) [45, 46] und BASIL (BASF AG) [47–49].

2.1. Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Mit der steigenden Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten ist auch die kommerzielle Verfügbarkeit (MERCK, FLUKA, ACROS ORGANICS, IoLiTEC u.a.) der ionischen Flüssigkeiten gestiegen. Auch wenn die Preise für die ionischen Flüssigkeiten fallen, sind sie doch vergleichsweise hoch und die ionischen Flüssigkeiten sind meist nicht von ausreichender Reinheit für die exakte Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Daher werden die ionischen Flüssigkeiten im Labor häufig selbst hergestellt, da hier eine bessere Kontrolle der Reinheit (z.B. durch Synthese kleinerer Mengen, Anwendung spezieller Reinigungstechniken...) möglich ist [50–56]. Die in diese Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden zum Teil durch die Arbeitsgruppe von P. Wasserscheid der Universität Erlangen bzw. kommerziell über IoLiTec GmbH bezogen.

Die meisten Publikationen beschäftigen sich mit den Verbindungen, die sich aus 1,3-Alkylimidazolium-Kationen und einfachen Anionen (z.B. Halogenid, BF_4^- , PF_6^-) zusammensetzen. Daher soll der allgemeine Syntheseweg hier am Beispiel der imidazo-

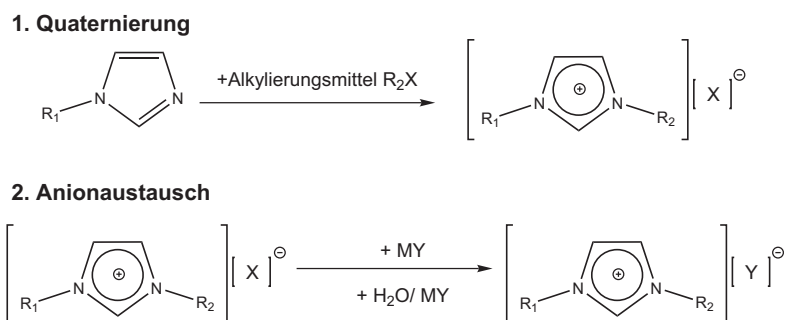


Abbildung 2.2.: Allgemeiner Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten

liumbasierten ionischen Flüssigkeiten erläutert werden (Abb. 2.2). Im ersten Schritt

der Synthese geht man von einem N-monosubstituierten Imidazol aus. Diese Verbindung wird mit einem geeigneten Alkylierungsmittel quaternisiert, dabei entsteht ein $[R^1R^2IM]^+$ -Kation mit entsprechendem Anion X^- . Geeignete Anionen für diesen ersten Schritt sind Halogenide [57–59], Tosylate [60], kurzkettige Alkylsulfate [61] und Triflate [62]. Das gewünschte Anion, wie beispielsweise BF_4^- , NTf_2^- oder $OcSO_4^-$, ist jedoch häufig nicht durch diese Reaktion einführbar. Daher schließt sich an die Quaternierungsreaktion ein Anionenaustausch an [57, 59, 60, 63]. Das Anion X kann auf verschiedenen Wegen ersetzt werden: durch Reaktion mit einem Metallsalz MY [57, 59, 60, 63], durch Zusatz einer starken Säure oder eines Ionenaustauschers [59]. Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung mit einer Lewis-Säure MY_x , z. B. für Haloaluminat-Verbindungen [64–67].

Die Aufreinigung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt durch Extraktion – also Entfernung der gelösten Ionen M^+ , X^- , Y^- und der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe. Anschließend werden die leicht flüchtigen Komponenten und Wasser im Hochvakuum abdestilliert. Allerdings verbleiben je nach Syntheseweg verschiedene Verunreinigungen (z.B. H_2O , Halogenide, Imidazoliumreste etc.) in den ionischen Flüssigkeiten. Daher ist es günstig, die Ausgangsstoffe für die Synthese aufzureinigen und einen Syntheseweg mit möglichst wenig Nebenreaktionen zu wählen [68]. Diese Vorgehensweise wurde durch Armarego und Perrin [69] sehr gut beschrieben. Für die Darstellung des $[RMIM^+]$ -Kations soll das Methylimidazol vor der Reaktion unter Vakuum aus NaOH destilliert werden. (Wenn das Methylimidazol nicht sofort verwendet wird, wird es unter Schutzgas im Kühlschrank aufbewahrt.) Das Alkylierungsreagenz RX wird mit kleinen Portionen Schwefelsäure gewaschen bis keine Farbe mehr im RX sichtbar ist. Dann wird mit $NaHCO_3$ und destilliertem Wasser neutralisiert. Anschließend wird das Alkylierungsreagenz noch destilliert.

2.2. Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Die ionischen Flüssigkeiten sind komplett aus Ionen aufgebaut. Eine Auswahl bekannter Kationen und Anionen ist in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt. Da es eine große Vielfalt an Kationen und Anionen gibt, ist es möglich, durch Kombination der verschiedenen Ionen eine sehr große Anzahl an ionischen Flüssigkeiten herzustellen.

Das Schmelz- und Gefrierverhalten dieser Stoffe ist nicht klassisch. Die ionischen Flüssigkeiten neigen häufig zu glasartigem Verhalten. Diese Übergangstemperaturen (Schmelz-, Gefrierpunkt, Glasübergang) finden sich häufig unterhalb von 273 K. Deshalb werden diese Verbindungen als RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) bezeichnet. Darüber hinaus sind sie über einen sehr weiten Temperaturbereich flüssig und stabil. Einen Siedepunkt gibt es für die meisten dieser Verbindungen ebenfalls nicht. Es können meist nur Zersetzungstemperaturen angegeben werden. Die ionischen Flüssigkeiten weisen einen sehr geringen Dampfdruck ($< 1 \cdot 10^{-1}$ Pa oberhalb von 150 °C) auf [70–72]. Je nach Struktur sind sie mit herkömmlichen Lösungsmitteln vollständig,

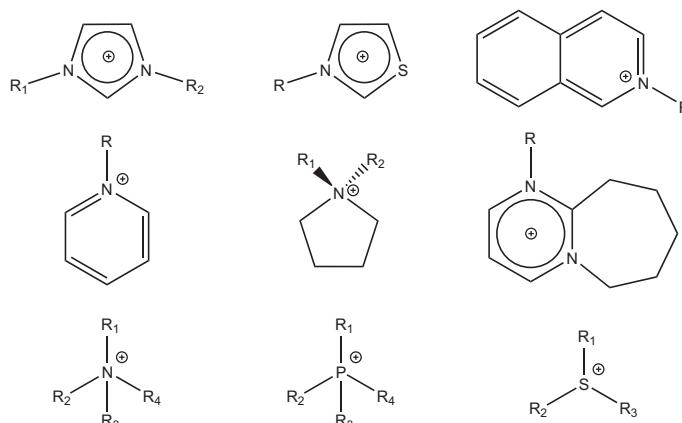


Abbildung 2.3.: Auswahl von gebräuchlichen Kationen der ionischen Flüssigkeiten

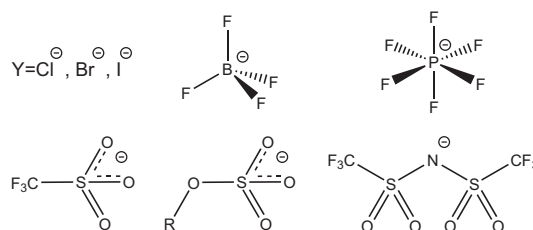


Abbildung 2.4.: Auswahl von gebräuchlichen Anionen der ionischen Flüssigkeiten
 obere Reihe von links nach rechts: Halogenid, BF_4^- , PF_6^-
 untere Reihe von links nach rechts: Triflat, Alkylsulfat, NTf_2^-

partiell oder nicht mischbar. Umfangreiche Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Chr. Wertz [73] durchgeführt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Auf dieser Grundlage wurden die zu untersuchenden Systeme für diese Arbeit ausgewählt.

Ionische Flüssigkeiten sind gute Lösungsmittel für viele anorganische und polymere Stoffe sowie für bestimmte Katalysatoren und Enzyme [45, 50, 74–79]. Außerdem verbessern einige ionische Flüssigkeiten den Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität einer Reaktion. Daten für die Dichte und Viskosität von ionischen Flüssigkeiten sind sehr leicht zugänglich, daher sind hier viele Untersuchungen bereits durchgeführt worden. Eine gute Übersicht gibt dazu „Ionic Liquids in Synthesis“ Kap. 3.2 [68] und die Datenbank „IL THERMO“ [80], die frei zugänglich ist. Einen weiteren Überblick über thermodynamische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten geben Zhang et al. [81]. Ein großes Problem bei der Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten stellt die Reinheit dar. Da die meisten ionischen Flüssigkeiten mit Wasser nicht mischbar sind, ist eine Analyse der ionischen Flüssigkeiten oft schwierig. Sie sind in den meisten Fällen farblos, jedoch zeigen sie nach der Synthese oft eine gelbliche Färbung, die durch Aufreinigung nicht ohne weiteres entfernt werden kann. Die Bestandteile, die diese

Farbigkeit verursachen, konnten bisher nicht identifiziert werden [68], da die Mengen der farbgebenden Substanzen zu klein sind, um diese zu isolieren. Bei Erhitzung der ionischen Flüssigkeiten zersetzen sich diese, zum Beispiel: $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ bei etwa 330°C [82]. Dieser Vorgang wurde durch Grimmett et al. [83] untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Zersetzung mit Massenverlust und Verdampfung von Fragmenten der ionischen Flüssigkeit einhergeht. Die Zersetzung erfolgt über eine E_2 -Eliminierung am N -Substituenten. Bei protischen ionischen Flüssigkeiten zersetzt sich die Substanz durch einen Protonentransfer zwischen der Salzform und der entsprechenden Säure bzw. Base. Die Arbeiten von [57, 59, 84–86] zeigen, dass die ionischen Flüssigkeiten, die Anionen mit geringer Nucleophilie enthalten, höhere Zersetzungstemperaturen aufweisen. Die Stabilität der ionischen Flüssigkeiten hängt also stark von der Nucleophilie des Anions ab.

2.3. Auswahl der untersuchten Systeme

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften: Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen. Für die Untersuchung der einzelnen Systeme ist die Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung von Interesse.

Beim Studium der Literatur wurde festgestellt, dass zu Beginn dieser Arbeit nur sehr wenige Arbeiten zum Thema Grenzflächenspannung von ionischen Flüssigkeiten existieren. Dazu zählen die Arbeiten von Law und Watson [11] und Huddleston et al. [59]. Außerdem kamen 2005 die Arbeit von Rastrelli et al. [19] und 2006 die von Seddon et al. [21] dazu. Die hier genannten Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Bestimmung der Grenzflächenspannung von reinen ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{R}^1\text{R}^2\text{IM}]\text{X}$. Dabei stellt X ein Anion vom Typ Halogenid, BF_4^- oder PF_6^- dar. Da vor allem die BF_4^- - und PF_6^- -Salze nicht hydrolysestabil sind, sollten andere Anionen verwendet werden.

In dieser Arbeit konzentrieren sich die Untersuchungen daher auf die NTf_2^- -Salze der ionischen Flüssigkeiten. Zu Beginn wurden die beiden ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ untersucht, da diese beiden Verbindungen häufig in der Forschung eingesetzt werden. Anschließend wurden die Kationen und Anionen ausgetauscht, um den Einfluss der einzelnen Ionen näher zu charakterisieren. Es wurden desweiteren $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OCSO}_4]$, $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ untersucht.

Für viele Prozesse sind jedoch nicht nur die Eigenschaften der reinen Substanz, sondern auch das Verhalten von Mischungen mit anderen Substanzen von Interesse. Daher sollten Untersuchungen der Grenzflächenspannung von Mischungen mit verschiedenen anderen Chemikalien durchgeführt werden. Die Arbeit von Chr. Wertz [73] beschäftigt sich mit Löslichkeitsstudien verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit organischen Substanzen. Ein Überblick der Ergebnisse zeigt die Tabelle 2.1. Auf Grund dieser Studien wurde eine Auswahl an verschiedenen Systemen getroffen. Dabei beschränkten sich die

Tabelle 2.1.: Übersicht zur Mischbarkeit von ionischen Flüssigkeiten
Zusammensetzung der Mischungen etwa: $\omega_i > 20\%$ [73]

Lösungsmittel	[C ₁ MIM][SCN]	[C ₂ MIM][NTf ₂]	[C ₄ MIM][NTf ₂]	[C ₆ MIM][NTf ₂]	[C ₄ MIM][Tos]	[C ₄ MIM][O ₆ SO ₄]	[C ₈ MIM][BF ₄]	[N ₄ 111][NTf ₂]	[N ₈ 881][NTf ₂]
n-Hexan ^a	–	im	im	–	im	im	im	im	(pm)
1-Hexen ^b	–	im	im	–	–	im ¹	im	im	(pm)
Cyclohexan ^c	–	im	im	–	im	(pm) ¹	im	im	(pm)
Cyclohexen ^d	–	im	im	–	im	(pm)	im	im	pm
Benzol ^e	–	(pm) ²	(pm)	–	(pm)	mi	(pm) ²	(pm) ²	mi
Toluol ^f	–	(pm) ²	(pm) ²	–	–	–	–	(pm)	mi
Chloroform ^g	(pm) ²	(pm)	(pm)	–	–	–	–	(pm)	mi
Ester ^{*f}	–	mi	mi	–	im	pm	(pm) ²	mi	mi
Aldehyd ^{*f}	–	mi	mi	–	mi	mi	mi	mi	mi
Methanol ^h	mi	mi	mi	–	–	–	–	mi	mi
1-Propanol ^f	–	pm ³	mi	mi	–	mi	–	pm	mi
1-Butanol ^f	–	pm ³	pm	mi	–	mi	pm	pm	mi
1-Pentanol ^f	–	pm ³	pm	pm	–	mi	pm	pm	mi
1-Hexanol ^f	–	(pm)	pm	pm	mi	mi	pm	pm	mi
1,2-Hexandiol ^f	–	pm	pm	pm	mi	mi	pm	(pm)	pm
Cyclohexanol ⁱ	–	pm	pm	pm	mi	mi	pm	pm	mi
2-Hexanon ^f	–	mi	mi	–	(pm)	mi	mi	mi	mi
Acetonitril ^d	mi	mi	mi	–	–	–	–	mi	pm
Wasser ^f	mi	im	im	–	mi	mi	pm ^{**}	im	im

mi – vollständige Mischbarkeit, pm – partielle Mischbarkeit, (pm) – erhöhte Mischbarkeit (Mischungslücke befindet sich zwischen $\omega_{IL} = 20\ldots 80\%$), im – nicht mischbar (Ausbildung eines Zweiphasensystems)

a – 278–339 K, b – 278–333 K, c – 280–352 K, d – 278–352 K, e – 279–351 K, f – 278–358 K, g – 278–331 K, h – 278–336 K, i – 293–358 K

* Capronsäuremethylester bzw. Capronaldehyd, ** IL zersetzt sich in Gegenwart von Wasser,

¹ Übergang von heterogener zu homogener Mischung erfolgt zwischen $\omega_{IL} = 75\ldots 80\%$, ² Mischbarkeit nimmt mit Temperaturzunahme ab, ³ Ref. [87, 88]

Experimente auf $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, da diese Chemikalie sehr häufig eingesetzt wird. Es wurden für Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit verschiedenen Alkoholen in Abhängigkeit der Zusammensetzung die Oberflächenspannung gemessen. Nach Beendigung dieser Untersuchungen wurden die gleichen Alkohole in Mischung mit einer weiteren ionischen Flüssigkeit $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ untersucht.

Eine weitere Eigenschaft, die für die Syntheseforschung sehr wichtig ist, ist das Ausbilden eines Zweiphasensystems. Hier werden unterschiedliche Löslichkeiten einer Substanz in den beiden Phasen zur Steuerung einer Reaktion genutzt. Dabei ist die Grenzflächenspannung zwischen diesen beiden Phasen ein Faktor, der den Stoffaustausch über die Phasengrenze bestimmt. Die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen wurde daher für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit verschiedenen C6-Komponenten exemplarisch untersucht.

Ein weiteres wichtiges Phänomen, das den Stofftransport beeinflusst, ist die Geschwindigkeit der Diffusion. Ein gutes Maß dafür ist der Diffusionskoeffizient. Ein Literaturstudium zeigte, dass bereits eine Reihe von Arbeiten zum Thema „Selbstdiffusionskoeffizienten von ILs“ existieren, z. B. die Arbeiten von Watanabe et al. [89–91]. Für Interdiffusionskoeffizienten liegen dagegen bisher nur die Untersuchung des Systems $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ und Methanol vor [32] und die für verschiedene ionische Flüssigkeiten in Wasser [33]. In dieser Arbeit wurde der Interdiffusionskoeffizient der oben genannten ionischen Flüssigkeiten in Wasser untersucht. Das Lösungsmittel Wasser wurde aus mehreren Gründen gewählt. Es ist sehr gut in großen Mengen verfügbar. Außerdem existieren sehr viele Vergleichsmessungen des Diffusionskoeffizienten von verschiedenen Substanzen in Wasser. Die Verteilung eines Stoffes in der Umwelt hängt maßgeblich ebenfalls vom Diffusionskoeffizienten einer Substanz in Wasser ab.

Alle in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten, außer $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, wurden in der Arbeitsgruppe von P. Wasserscheid (Universität Erlangen) hergestellt. $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ wurde von der Firma IoLiTec GmbH bezogen. Die Synthesen dieser ionischen Flüssigkeiten sind im Anhang in Kapitel D.1 beschrieben.

3. Grenzflächenspannung

3.1. Theoretische Grundlagen

Die Berührungszone zweier nicht mischbarer Phasen wird als Grenzfläche bezeichnet. Da sowohl die Struktur als auch die Dynamik der Grenzfläche stark vom Aggregatzustand der beiden benachbarten Phasen abhängen, ist es sinnvoll, eine Einteilung der Grenzflächen nach den beteiligten Phasen vorzunehmen. Dabei kann man folgende Systeme unterscheiden: fest-fest, fest-flüssig, fest-gasförmig, flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig. Eine Grenzfläche zwischen zwei gasförmigen Phasen existiert nicht, da sich auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit von Gasen keine thermodynamisch oder kinetisch stabilen Grenzflächen ausbilden können. Die Oberfläche ist als Spezialfall der Grenzfläche anzusehen. Da es eine Grenzfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit zum Vakuum praktisch nicht gibt, handelt es sich hier um eine Phasengrenzfläche. Im Allgemeinen wird dann von einer Oberfläche gesprochen, wenn es sich um die Phasengrenzen fest-Dampf oder flüssig-Dampf handelt. Die Grenzfläche ist keine unendlich dünne Schicht, es handelt sich vielmehr um einen sehr schmalen Bereich, in dem sich die Eigenschaften des Systems nicht streng sprunghaft ändern. Daher müsste genau genommen von einer Grenzphase und nicht von einer Grenzfläche gesprochen werden. In dieser Grenzphase ändern sich die Eigenschaften beim Übergang von einer Phase zur anderen kontinuierlich. Das kann man zum Beispiel am Konzentrationsverlauf in Abbildung 3.1 sehen.

Die Grenzphase ist folglich nicht genau in ihrer Ausdehnung, Begrenzung und Dimension bestimmbar. Aus diesem Grund wird das jeweils vorliegende reale System in ein Modellsystem umgewandelt. Dabei wird eine mathematische Grenzfläche definiert, welcher die Grenzflächeneigenschaften zugeordnet werden. Diese wird auch als GIBBS Dividing Surface (GDS) (siehe Abbildung 3.2) bezeichnet.

Zur Beschreibung des energetischen Verhaltens der Phase eines Einkomponentensystems müssen bei Ausbildung einer Grenzfläche die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche mit einbezogen werden. Die Änderung der freien Enthalpie G einer homogenen, kondensierten Phase ist dann nicht nur eine Funktion der Temperatur T und des äußeren Druckes p , sondern zusätzlich abhängig von den Eigenschaften der Grenzfläche A :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA \quad (3.1)$$

Da die Grenzfläche meist unter isobaren und isothermen Bedingungen ($dp = dT = 0$)

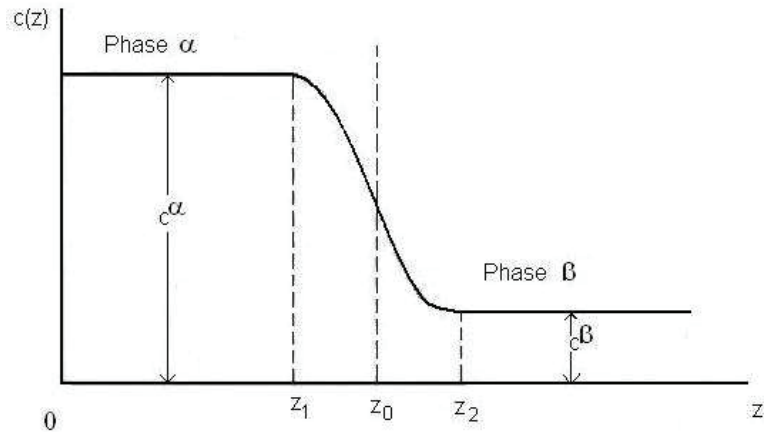


Abbildung 3.1.: Konzentrationsverlauf $c(z)$ über eine Phasengrenze

betrachtet wird, reduziert sich die Gleichung zu:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA \quad (3.2)$$

Der partielle Differentialquotient in Gleichung (3.2) wird als Oberflächenspannung σ bzw. Grenzflächenspannung γ bezeichnet.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} = \sigma = \gamma \quad (3.3)$$

Entsprechend dieser Gleichung ist die Grenzflächenspannung diejenige reversible Arbeit, die unter isobaren und isothermen Bedingungen aufzuwenden ist, um die Grenzfläche um eine Flächeneinheit (1m^2) zu vergrößern. Die Grenzflächenspannung hat in SI-Einheiten folgende Dimension:

$$\text{Arbeit/Fläche} = \text{Kraft/Länge} = \text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Eine Grenzfläche versucht einen minimalen Wert anzunehmen, da Flüssigkeit und Festkörper bestrebt sind, den minimalen Wert von G (bei konstantem p und T) anzunehmen. Dieses Phänomen zeigt, dass die Bildung einer Grenzfläche eine Zunahme der freien Enthalpien erfordert. Für das Vergrößern einer Grenzfläche muss Arbeit aufgewendet werden.

Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung folgt aus Gleichung (3.1), da:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} = -S \quad (3.4)$$

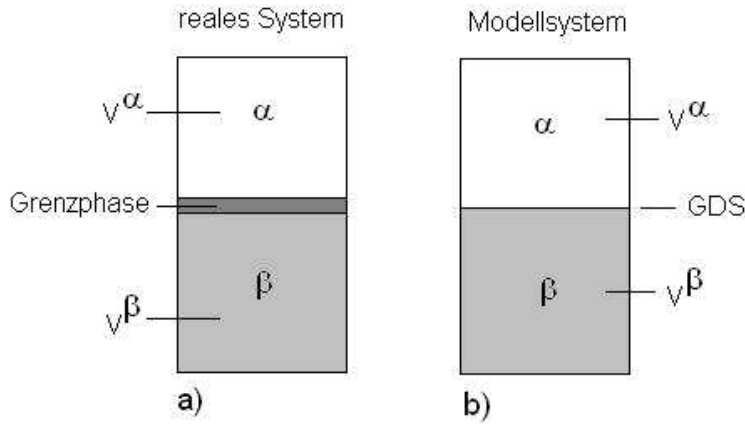


Abbildung 3.2.: GIBBS Dividing Surface

Unter Bildung der gemischten 2. Ableitung einer Zustandsfunktion nach dem Schwarzschen Satz erhält man:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{p,T} = -S^\gamma \quad (3.5)$$

Dabei ist S^γ die Entropie der Grenzflächenbildung. Die Grenzflächenspannung der meisten Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab, so dass die Entropie der Grenzflächenspannung meist positiv ist. Die Begründung liegt in der größeren translatorischen Entropie der Teilchen in der Grenzflächenschicht.

Bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c bei Dampf-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten verschwindet der Unterschied zwischen den Phasen und der Wert der Grenzflächenspannung sinkt gegen Null. Von EÖTVÖS [92] stammt die nach ihm benannte empirische Regel (3.6), die die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System Flüssigkeit/Dampf beschreibt:

$$\gamma V_m^{2/3} = a_E(T_c - 6 - T) \quad (3.6)$$

Dabei ist V_m das molare Volumen und a_E die Eötvös-Konstante, die für die meisten nicht assoziierten Flüssigkeiten den Wert $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2/3}$ einnimmt. Für Wasser, Alkohole und Säuren, also für Moleküle, die Assoziate bilden, wird der Wert für a_E kleiner und ändert sich mit der Temperatur.

Der reale Verlauf der Grenzflächenspannung weicht aber unmittelbar unterhalb der der kritischen Temperatur von der Eötvös-Regel ab. Hier ist der Kurvenverlauf nach Gleichung (3.6) nicht mehr linear, sondern sinkt exponentiell auf den Wert Null. Diese Abweichung wird mit der van der WAALS Beziehung [93] beschrieben:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m \quad (3.7)$$

Dabei ist γ_0 , die auf das Limit von $T = 0\text{ K}$ extrapolierte Grenzflächenspannung. Sie ist eine stoffspezifische Größe. Die Größe m beträgt für die meisten organischen Flüssigkeiten $m = 11/9$ [94]. Im Bereich nahe der kritischen Temperatur T_c nimmt m für Flüssigkeiten einen universellen Wert von etwa $m = 1,26$ [93] ein.

Diese Beziehung beschreibt ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen den koexistierenden Phasen einer binären flüssigen Mischung mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt (UCST).

3.2. Bestimmung der Grenzflächenspannung

Es gibt viele Phänomene, die auf die Grenzflächenspannung zurückzuführen sind, wie zum Beispiel die Tropfen- und Blasenbildung, die Kapillarität, die Flüssigkeitslamellenbildung und die Randwinkelbildung beim Benetzungsprozess. Auf Grundlage dieser Phänomene lässt sich die Grenzflächenspannung mit verschiedenen Methoden bestimmen. Aus vorangegangenen Arbeiten [95], bei denen verschiedene Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung vorgestellt und miteinander verglichen wurden, ging hervor, dass die Pendant-Drop-Methode gut geeignet ist, da sie vielseitig verwendbar ist. So lässt sich im Allgemeinen mit dieser Methode die Grenzflächenspannung in einem weiten Temperatur- und Druckbereich bestimmen. Außerdem kann die Vermessung von Ober- und Grenzflächenspannung im flüssigen Aggregatzustand vorgenommen werden. Das heißt, mit dieser Methode können Werte für die Grenzflächenspannung im Bereich von $0,1\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ bis $1000\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ bestimmt werden. Im Folgenden soll auf die Grundlagen der Methoden und die apparative Umsetzung eingegangen werden.

3.2.1. Pendant-Drop-Methode

Bei der Pendant-drop-Methode wird das Profil eines hängenden Tropfens ausgewertet. Erste Versuche zur Auswertung von Tropfenprofilen wurden schon 1881 von A. M. Worthington [96] und 1912 von A. Ferguson [97] durchgeführt. Im Allgemeinen gelten J. M. Andreas, E. A. Hauser und W. B. Tucker [98] als Urheber dieser Methode, da sie die ersten sind, die Ergebnisse mit einer akzeptablen Genauigkeit erhalten haben [99]. Diese Methode weist im Gegensatz zu anderen Verfahren viele Vorteile auf [100–103]: Der apparative Aufbau ist einfach und es werden nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt. Des Weiteren ist die Grenzflächenspannung über einen breiten Messbereich mit hoher Genauigkeit sowie unter extremen Bedingungen - wie hohen Drücken [104] - erfassbar. Auch die extrem niedrigen Grenzflächenspannungen in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes sind im Gegensatz zu anderen Methoden gut messbar [105, 106].

In Abbildung 3.3 ist ein hängender Tropfen dargestellt. Der Tropfen wird mit einem zur optischen Achse parallelen Lichtbündel bestrahlt. Wenn sich die Brechungsindizes der beiden Phasen deutlich unterscheiden, wird das Licht vom Tropfen und vom umgebenden Medium unterschiedlich gebrochen, und die Kontur des Tropfens wird sichtbar. Die Grenzflächenspannung wirkt sich auf die Form und die Größe eines Tropfens so aus, dass die Grenzfläche des Tropfens einem Minimum zustrebt. Es bildet sich ein Tropfen mit einem axialsymmetrischen Profil aus, da dieser an einer Kanüle im Schwerfeld der Erde hängt.

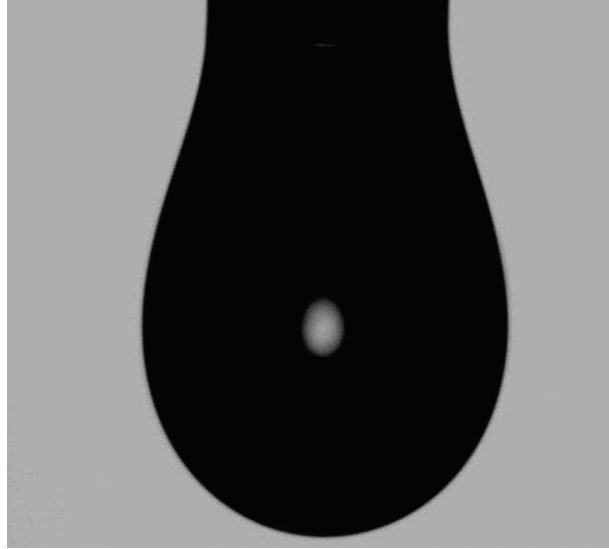


Abbildung 3.3.: Form eines mit einer CCD-Kamera aufgenommenen hängenden Tropfens

Die Druckdifferenz zwischen der Innen- und der Außenseite einer Grenzfläche, also zwischen dem Inneren des Tropfens und seinem umgebenden Medium, hängt nach der Young-Laplace-Gleichung (Gl. (3.8)) von der Grenzflächenspannung γ und den senkrecht aufeinander stehenden Krümmungsradien r_1 und r_2 der Grenzflächensegmente in folgender Weise zusammen:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.8)$$

Für größere Strukturen muss der hydrostatische Druck mit berücksichtigt werden:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \rho g h \quad (3.9)$$

Im Scheitelpunkt eines hängenden Tropfens, wo die Schwerkraft den Druckunterschied

kompensiert, gilt:

$$\Delta p = \gamma \frac{2}{R} - \Delta \varrho g z_R \quad (3.10)$$

Hierbei ist R der Radius im Scheitelpunkt, in diesem Punkt werden die beiden Krümmungsradien auf Grund der Axialsymmetrie gleich: $r_1 = r_2 = R$. $\Delta \varrho$ ist die Differenz zwischen der Dichte des Tropfens und der Dichte des umgebenden Mediums, g die Erdbeschleunigung und z_R die Höhe der Flüssigkeitssäule, gemessen vom Scheitelpunkt O (siehe Abbildung 3.4) bis auf Höhe des Punktes P . Da die Druckdifferenz überall im Tropfen gleich ist, kann über Gleichung (3.10) die Druckdifferenz Δp in Gleichung (3.8) ersetzt werden:

$$\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \gamma \frac{2}{R} - \Delta \varrho g z_R \quad (3.11)$$

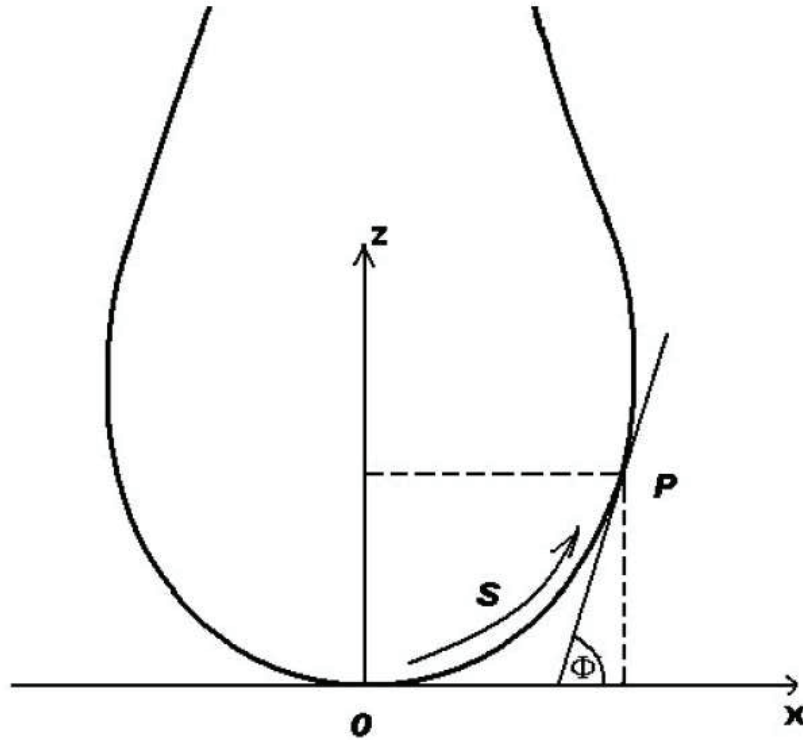


Abbildung 3.4.: Profil eines Tropfens und seine charakteristischen Größen

s - Bogenlänge, z - Höhe der Flüssigkeitssäule, ϕ - Winkel zwischen den Tangenten an das Profil des Tropfens, O - Scheitelpunkt des Tropfenprofils

Die Grenzflächenspannung lässt sich also aus der Tropfenform bestimmen. Dazu müssen die Krümmungsradien mit Hilfe von Tangenten an verschiedenen Stellen des Trop-

fenprofils und dem Winkel, der zwischen der x-Achse und den Tangenten auftritt, bestimmt werden.

Die Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 sind gegeben durch :

$$r_1 = \frac{ds}{d\phi} \quad (3.12)$$

$$r_2 = \frac{x_R}{\sin\phi} \quad (3.13)$$

Hier ist ϕ der Winkel zwischen der Tangente an das Tropfenprofil im Punkt P und der x-Achse, s entspricht der Bogenlänge entlang des Tropfenprofils, x_R ist die Strecke vom Scheitelpunkt O bis zum Punkt P entlang der x-Achse. Die Ausdrücke für r_1 und r_2 werden in Gleichung (3.11) eingesetzt, und es entsteht folgende Differentialgleichung.

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2}{R} - \frac{\Delta\rho g z_R}{\gamma} - \frac{\sin\phi}{x_R} \quad (3.14)$$

Um Gleichung (3.14) lösen zu können, wird sie in eine dimensionslose Form überführt. Dabei gelten folgende Definitionen: B wird als „dimensionsloser Formparameter des hängenden Tropfens“, a als „Kapillarkonstante“ bezeichnet und X, Z sowie S sind reduzierte Größen.

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (3.15)$$

$$B = \frac{R}{a} \quad (3.16)$$

$$X = \frac{x_R}{a} \quad (3.17)$$

$$Z = \frac{z_R}{a} \quad (3.18)$$

$$S = \frac{s}{a} \quad (3.19)$$

Mit diesen Beziehungen kann Gleichung (3.14) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin\phi}{X} \quad (3.20)$$

Zwischen X und S beziehungsweise Z und S besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{dX}{dS} = \cos\phi \quad (3.21)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin\phi \quad (3.22)$$

Die Grenzflächenspannung kann also bei bekannter Differenz der Dichten zwischen dem Tropfen und dem umgebenden Medium bestimmt werden. Dazu wird aus dem Profil des Tropfens für jede Höhe z_R ($\frac{dX}{dS}$) bzw. ($\frac{dZ}{dS}$) bestimmt und damit dann Gleichung (3.20) gelöst. Wenn die Lösung eindeutig ist, ist die Grenzflächenspannung bestimmt.

3.2.2. Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Für die Messung nach dem Pendant-Drop-Verfahren wurde am Institut für Chemie der Universität Rostock erstmals ein Messplatz aufgebaut [95]. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3.5 ausführlich dargestellt.

Der Kern der Apparatur ist das Gerät DSA10 der Krüss GmbH. Es besteht aus einer optischen Bank (A5), höhenverstellbaren Füßen (A6) zur waagerechten Ausrichtung, einer Lichtquelle mit Linse (A7), einer CCD-Kamera (A8), einem in x-y-z-Richtung positionierbaren Probentisch (A9) und einer Spritzenhalterung (A10). Mit der CCD-Kamera nimmt man das Bild des Tropfens auf, das mittels einer Video-Digitalisierkarte (FALCON) im PC mit Hilfe des Programm *Drop Shape Analysis* (Krüss GmbH) verarbeitet wird. Mit Hilfe dieser Software können einzelne Bilder, Videosequenzen oder ein fortwährend laufendes Video der Tropfen ausgewertet werden. Um nach dem Pendant-Drop-Verfahren präzise Messungen durchführen zu können, ist die Schwingungsfreiheit des erzeugten Tropfens eine wichtige Voraussetzung. Aus diesem Grund lagert die Apparatur auf einer Vorrichtung zur Dämpfung der Schwingung. Diese besteht aus einem Stahlgerüst (A1) und einem Stahlkasten (A2) mit geneigter Bodenplatte. In den Stahlkasten wird Sand eingefüllt, so dass ein Sandbett (A3) entsteht, das die verschiedenen Schwingungen absorbiert. Auf das Sandbett wurde eine etwa 5cm dicke Granitplatte (A4) gelegt, auf der die Apparatur steht.

3.2.3. Aufbau der Messzelle

Das Ziel dieser Arbeit, Oberflächenspannungen von reinen Substanzen und Mischungen gegen Luft bzw. den gesättigten Dampf und Grenzflächenspannungen zwischen zwei flüssigen Phasen temperatur- und konzentrationsabhängig zu bestimmen, konnte durch eine temperierbare Messzelle umgesetzt werden. Um diese klar definierten Bedingungen einzuhalten, wurde ein Messaufbau entwickelt, der sich im Wesentlichen auf die Temperierung einer Küvette konzentriert.

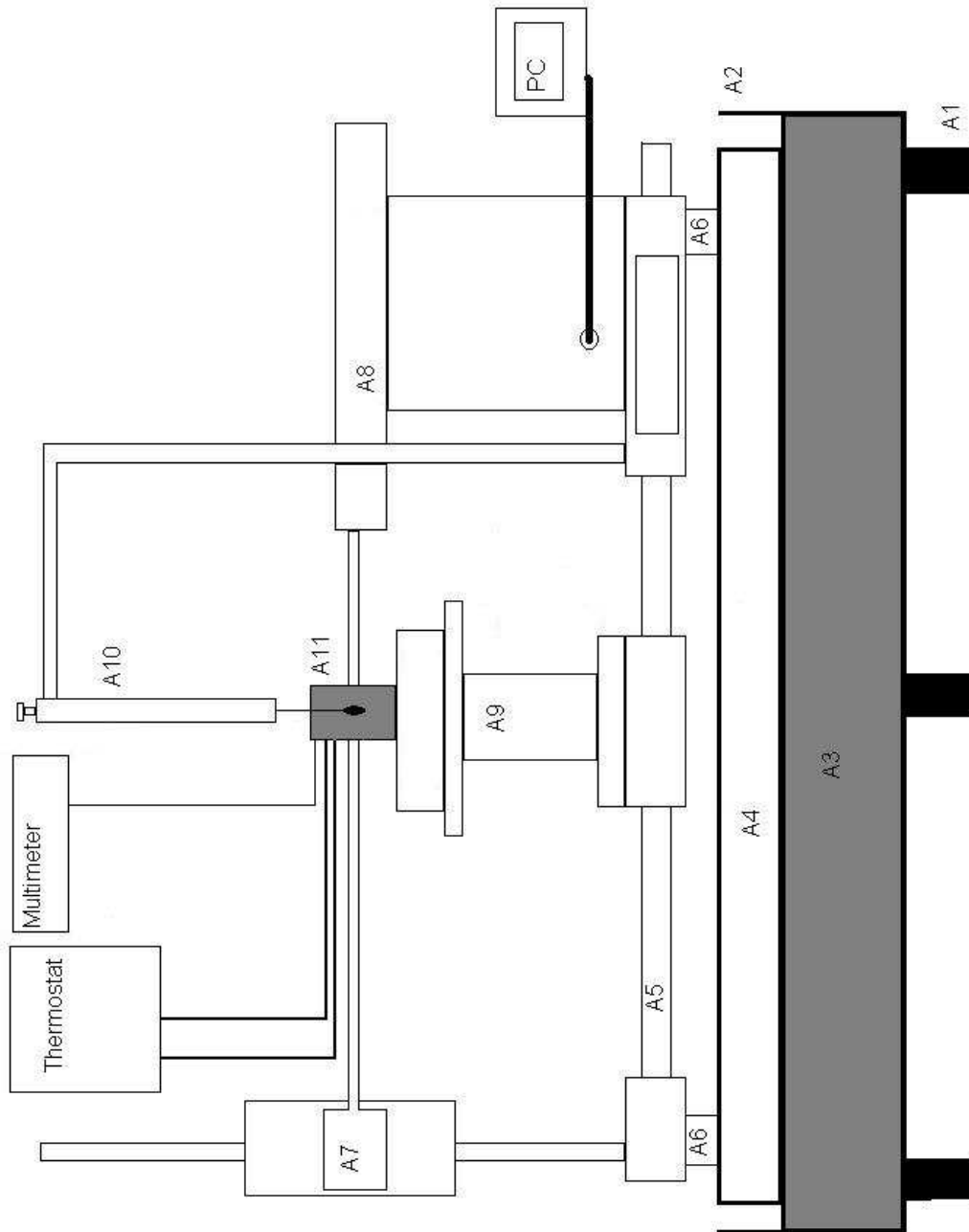


Abbildung 3.5.: Aufbau des Tensiometers

(A1) Stahlgerüst, (A2) Stahlkasten, (A3) Sandbett, (A4) Granitplatte,
(A5) optische Bank, (A6) höhenverstellbare Füße, (A7) Lichtquelle mit Linse,
(A8) CCD-Kamera, (A9) Proben­­tisch, (A10) Spritzenhalterung, (A11) Messzelle

Aus Voruntersuchungen ergab sich, dass die Küvetten der Fa. Hellma mit folgenden Abmessungen geeignet sind: Schichtdicke 20 mm, Breite 18 mm, Höhe 35 mm. Diese Abmessungen haben den Vorteil, dass die Abstände der Wände der Küvette groß genug sind, damit der hängende Tropfen nicht durch Wechselwirkung des Mediums mit der Wand der Küvette beeinflusst wird.

Die Messzelle (Abbildung 3.6) besteht aus einem temperierbaren Grundkörper (8) und einem temperierbaren Aufsatz (3), die beide aus Messing gefertigt sind. Die Messingblöcke sind so in eine Hülle (4, 7) aus Acrylkunststoff eingesetzt, dass eine etwa 1-2mm breite Luftschicht zur thermischen Isolation besteht. Gleichzeitig besitzt die Hülle (7) Einschiebe, die die Fenster aus optischem Glas (12) aufnehmen. Im Grundkörper befindet sich eine Vertiefung, die die Küvette aufnimmt.

Der Aufsatz besitzt zwei Bohrungen: In der Mitte befindet sich eine Bohrung (1) mit 8 mm Durchmesser zur Aufnahme der Spritze. Direkt daneben befindet sich eine zweite Bohrung (2) mit einem Durchmesser von 4 mm, die zur Aufnahme eines Widerstandsthermometers dient und gleichzeitig zum Spülen der Zelle mit Argon genutzt wird. Zur Abdichtung der Küvette dient eine Teflondichtung (6), die sich an der Unterseite des Aufsatzes befindet. Die gesamte Messzelle wird auf ein Magnetrührsystem Variomag (10) der Fa. H & P Labortechnik gesetzt und zusammen mit diesem auf dem in x-y-z-Richtung positionierbaren Probentisch der DSA10 mit Hilfe einer Spezialhalterung (11) befestigt, so dass die Position der Küvette und damit auch die Position des Tropfens reproduzierbar ist.

Die Dosiereinheit besteht aus einer gasdichten Spritze (Fa. Hamilton, gastight 1750 LT) mit 0,5 ml Volumen und aufgesteckten Kanülen. Es werden Edelstahlkanülen mit einem Außendurchmesser von 0,1 bis 1,506 mm je nach Anforderung des zu untersuchenden Systems verwendet. Der Volumenvorschub erfolgt über eine manuell betriebene Messschraube.

3.2.4. Das Temperiersystem der Messzelle und die Temperaturmessung

In die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Messingblöcke wurden von allen Seiten Vertiefungen eingefräst, die dann mit dünnen Messingplatten durch hartes Verlöten geschlossen wurden. Die so entstandenen Kanäle sind an einen Kälteumwälzthermostaten (Fa. Laud, Ecoline RE206), über den die Temperierung erfolgt, angeschlossen. Die Temperatur des System wird direkt über ein in der Küvette befindliches Widerstandsthermometer Pt100, das durch eine passende Edelstahlhülse (Außendurchmesser 4 mm, Länge 25 mm) geschützt ist, mit Hilfe eines Digitalmultimeters (Fa. Keithley, 2700DMM) ausgelesen. Das Pt100 ist gegen ein bekanntes Pt100-Widerstandsthermometer (Typ: PRP-1, Ser.-Nr. 380307) kalibriert worden. Durch die Kalibrierung ergibt sich eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ K für den Bereich 0-35 °C und $\pm 0,20$ K für 35-60 °C in der absoluten Temperaturmessung. Diese Unterschiede liegen an der quadratischen Anpassung, die nach DIN EN 60751 durchgeführt wurde. Die genauen Werte der Kalibrierung sind im Anhang (Tabelle B.1) aufgeführt.

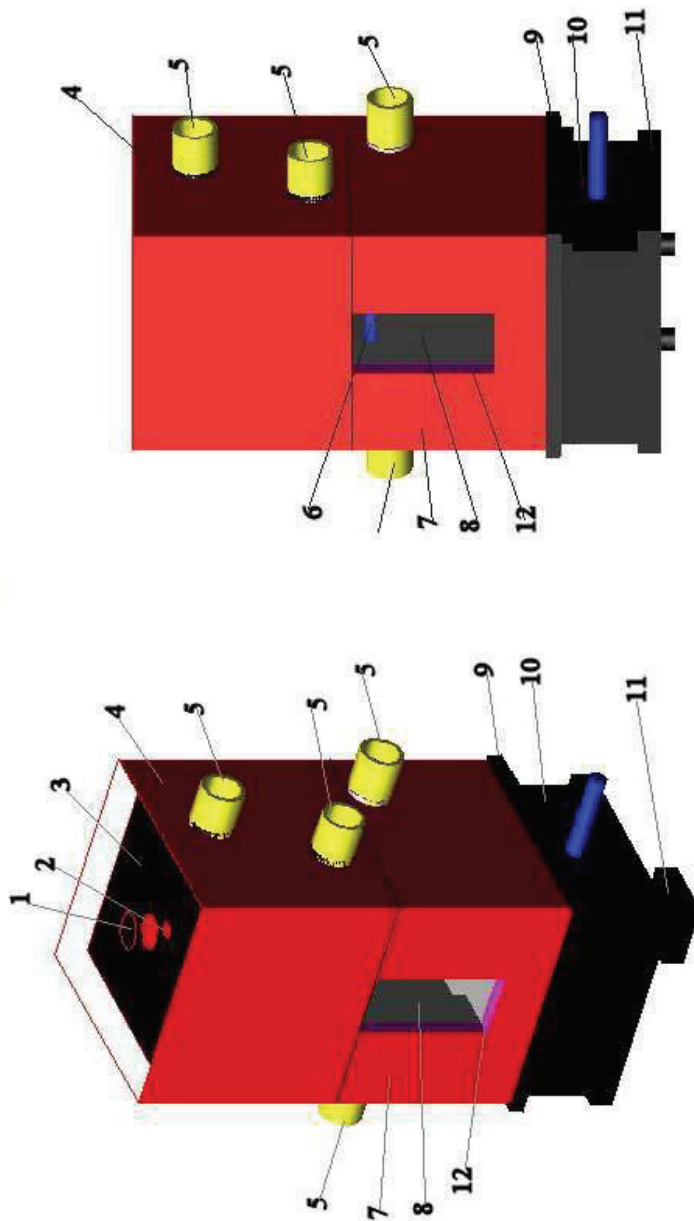


Abbildung 3.6.: Messzelle

- 1 - Bohrung für Spritze, 2 - Bohrung für Pt100, 3 - Aufsatz, 4 - obere Hülle,
 5 - Anschlüsse zum Thermostaten, 6 - PTFE-Dichtung, 7 - untere Hülle,
 8 - Grundkörper, 9 - Rahmenhalterung zwischen 7 und 10,
 10 - Magnetrührsystem, 11 - Spezialhalterung, 12 - optische Fenster

Zur Ermittlung der Temperaturkonstanz wurde die Küvette mit Wasser befüllt und das Pt100 sowie die Spritze genauso wie zur Messung eingesetzt. Dann wurden verschiedene Temperaturen über jeweils 60 Minuten eingestellt. Die erreichte Temperaturkonstanz in diesen Versuchen beträgt jeweils $\pm 0,01$ K. In einem Langzeittest bei einer Regeltemperatur von 25°C über die Dauer von 10 Stunden wurde ebenfalls eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ K erreicht.

3.2.5. Die Bildauswertung des Tropfens

Bei der Messung der Grenzflächenspannung wird vom erzeugten Tropfen ein digitalisiertes Bild aufgenommen. Um ein gutes Digitalbild zu erhalten, ist es notwendig, genaue Einstellungen der Helligkeit, der Bildschärfe und Bildgröße vorzunehmen. [107].

Bei Inbetriebnahme des Systems wurden folgende Grundeinstellungen für Helligkeit und Kontrast der Video-Digitalisierkarte (FALCON) im Programm DSA1 vorgenommen.

Eingestellte Parameter:	Brightness	47
	Contrast	330

Diese Einstellung wird nur einmal bei der Installation der Software bestimmt, und braucht danach nicht mehr geändert zu werden.

Zur genauen Einstellung der Ausleuchtung des Tropfens hilft ein Histogramm, das die Helligkeitsverteilung angibt. Abbildung 3.7 zeigt die zur Messung optimale Verteilung der Graustufen. Das Tropfeninnere weist nun eine höhere Helligkeit auf, als der Rand des Tropfens. Dieser Unterschied wird durch den Linseneffekt des Tropfens ausgelöst, der aber keinen Einfluss auf die Messung hat. Spiegelungen im Tropfen, die durch einfallendes Licht entstehen, sollten dagegen unbedingt vermieden werden, da dadurch eine erhebliche Verfälschung der Graustufenwerte auftreten kann. Auch eine Überbelichtung des Tropfenbildes beeinflusst die Auswertung dahin gehend, dass die Berechnungsalgorithmen nicht mehr bearbeitet werden können, was zum Absturz des Programms führt. Die Bildschärfe wird mit Hilfe des Fokus-Assistenten an der Kanüle optimiert.

Zur Messung ist die Bildgröße so einzustellen, dass das Tropfenbild mindestens 50 % der Bildbreite einnimmt, damit eine möglichst große Anzahl Pixel zur Auswertung zur Verfügung steht. Bei Messungen von sehr kleinen Werten für die Grenzflächenspannung $\leq 5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ist eine stärkere Lichtquelle für diese Vergrößerung nötig. Um die nötige Ausleuchtung in diesen Fällen zu gewährleisten, wurde eine starke weiße LED-Leuchte, die optional in die Apparatur eingesetzt werden kann, entwickelt.

Nach diesen grundlegenden Einstellungen müssen die „physikalischen Daten“ des Tropfens zur Auswertung eingetragen werden. Dazu sind parallele Messungen (Kapitel 3.3) der Dichten der untersuchten Substanzen und des umgebenden Mediums, der Durchmesser der Kanülen und die Kenntnis der genauen Erdbeschleunigung g für den Standort des Messplatzes notwendig.

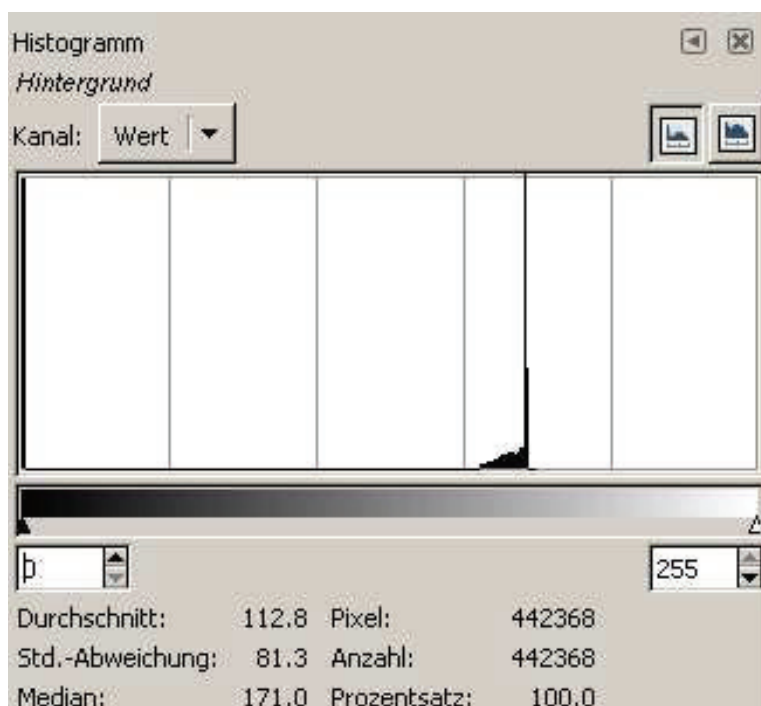


Abbildung 3.7.: Histogramm

Dieses Histogramm zeigt die optimale Einstellung der Graustufenwerte zur Messung, wenn die Kanüle voll im Bild zu sehen ist.

Vor Beginn der Messung wird die Apparatur mit Hilfe eines Kalibrierstandards geprüft. Dazu werden dünne Glasscheiben, auf die jeweils eine perfekte Tropfenkontur von $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ bzw. $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ aufgedampft ist, verwendet. Diese Bilder eines Tropfens werden normal vermessen, um einschätzen zu können, ob das Gerät den Wert der Grenzflächenspannung richtig erfasst. Danach wird die Messzelle auf dem Probentisch montiert und die Spritze genau senkrecht in die Spritzenhalterung eingesetzt. Der dabei zur Messung gewählte Innen- und Außendurchmesser der verwendeten Kanüle richtet sich nach der erwarteten Grenzflächenspannung, der Dichtedifferenz und dem Benetzungsverhalten am Kapillarmaterial. Der Kanülendurchmesser, der mit einem ABBE-Komparator auf $0,001 \text{ mm}$ genau vermessen wird, ist für die Bestimmung des Absolutwertes der Messung wichtig, da er als Maßstab und somit als limitierender Faktor für die Genauigkeit der Messung gilt. Nach Einsetzen der Spritze werden die „physikalischen Daten“ eingestellt. Dann wird das Bild in den LIVE-Modus versetzt und die Aufnahme der Tropfenbilder kann beginnen. Die Bilder werden abgespeichert. Zur Auswertung des Bildes eines Tropfens werden drei Linien gesetzt (Abbildung 3.8). Die oberen beiden Linien dienen zur Bestimmung des Maßstabes an Hand der Kapillare. Die dritte, weiter unten im Bild liegende Limit-Line begrenzt das zu untersuchende

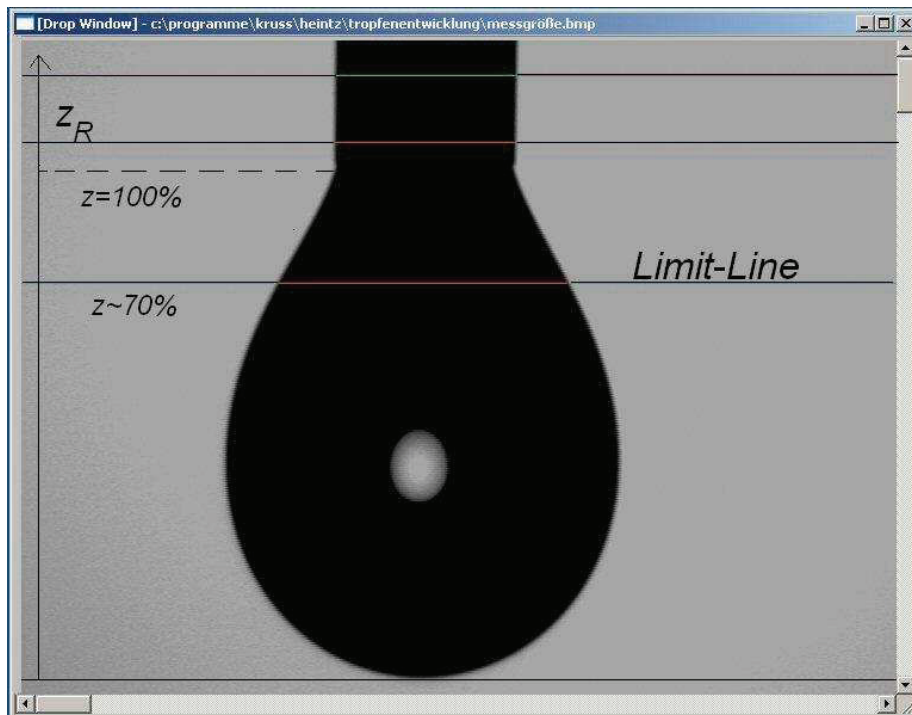


Abbildung 3.8.: Setzen der Grenzlinien

Tropfenprofil. Sie sollte bei der Vermessung von reinen Substanzen knapp unterhalb der „Einschnürung“ des Tropfens gesetzt werden. Bei der Vermessung von Mischungen muss diese dritte Linie ca. auf 2/3 der Gesamthöhe des Tropfens gesetzt werden. Diese Linie muss sich deutlich unter der Einschnürung des Tropfens befinden, da die Wechselwirkung, die zwischen hängendem Tropfen und Kanüle durch Benetzung auftritt, bei der Auswertung ausgeschlossen werden muss.

Vorbehandlung der Küvetten

Die Messung wird durch fetthaltige und/oder tensidisch wirkende Reste stark beeinflusst. Fetthaltige Reste an den Glaswandungen der Küvette führen dazu, dass sich dort Tröpfchen absetzen und diese haften bleiben können. Dadurch wird das zur Messung nötige parallele Licht gebrochen und die Tropfenkontur verfälscht. Zur sorgfältigen Reinigung wurde folgendermaßen verfahren:

Alle mit Chemikalien in Berührung kommenden Teile werden mit Methanol und Aceton vorgereinigt. Anschließend werden sie mit Aceton p.a. und bidestilliertem Wasser gespült und dann für mehrere Stunden im Trockenschrank ausgeheizt (ca. 100 °C für mindestens 6 Stunden).

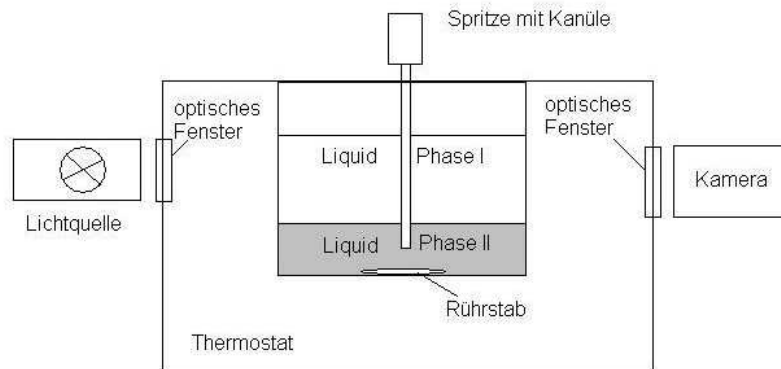
Messung von Einphasensystemen

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von reinen ionischen Flüssigkeiten wurden alle verwendeten ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Wasser- und Halogenidgehaltes untersucht (siehe Kap. D.1). Für die Messung wurde eine Probe aus dem Vorrat entnommen und anschließend in einer gasdichten Spritze (Hamilton 1000TLL) mit einem dichten Verschluss im Ultraschallbad für ca. 20 min entgast. Von dieser Probe wurde die jeweilige Dichte der Substanz mittels eines Biegeschwingers (Kap. 3.3) bestimmt. Dann wurde aus der gleichen Probe Substanz entnommen und diese nach erfolgtem Spülen der Küvetten mit trockenem Argon in die Messzelle eingebracht und für eine halbe Stunde temperiert. Zur Messung wurden die ersten 3-5 Tropfen ohne Auswertung auf den Boden der Küvette verbracht, um mögliche Veränderungen der Oberflächen auszuschließen. Diese Veränderungen können durch Alterungsprozesse der Oberfläche während der Temperierung der Probe entstehen. Zur Messung wurden jeweils mindestens 10 Tropfen untersucht, von denen jeweils 5 Bilder ausgewertet wurden.

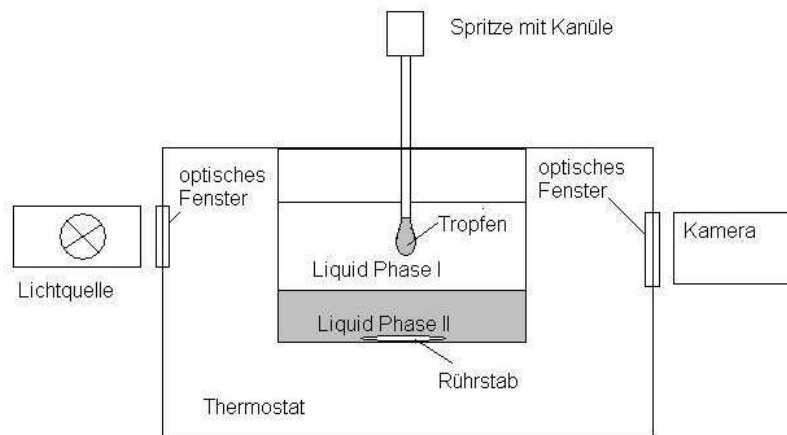
Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von vollständig mischbaren binären Systemen wurden die verschiedenen Mischungen synthetisch hergestellt. Hier erwies es sich als günstiger, die Mischungen separat zu vermessen. Zuerst wurde die Dichte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht, dann ausgehend von dieser Dichtekurve die Grenzflächenspannung bestimmt. Die eigentliche Bestimmung der Oberflächenspannung der Mischungen erfolgt dann analog zu den reinen ionischen Flüssigkeiten. Jedoch dient hier das Abtropfen der ersten Tropfen dem Zweck, dass sich in der Zelle durch Verdampfung der organischen Komponente der Dampfdruck des Systems einstellen kann. Dadurch wird verhindert, dass die Tropfen aufgrund von Verflüchtigung einer Komponente ihre Zusammensetzung ändern.

Messung in flüssigen Zweiphasensystemen

Die Vorbehandlung der Proben erfolgt ähnlich der Vorgehensweise für Einkomponentensysteme. Das flüssige Zweiphasensystem wird folgendermaßen hergestellt: Beide Substanzen werden in einem Verhältnis zusammengegeben, welches hinsichtlich der Stoffmengen der Einzelkomponenten innerhalb der Mischungslücke liegt. Durch Temperierung und Rühren wird nun das Phasengleichgewicht eingestellt. Anschließend werden aus beiden Phasen Proben entnommen und deren Dichte bestimmt. Wenn sich das Phasengleichgewicht eingestellt hat, kann mit der Messung begonnen werden. Dazu besitzt das Gerät DSA10 einen vertikal beweglichen Probestisch, sowie eine vertikal bewegliche Spritze, aus der die Probe zugegeben wird. Zur Messung an flüssig-flüssig Zweiphasensystemen ist es daher möglich durch die Vertikalbewegung aus der unteren schwereren Phase eine Probe zu ziehen, diese dann in die leichte Phase hinaufzuziehen und dort die benötigten Tropfen zur Messung zu erzeugen. Das Prinzip ist in Abbildung 3.9 gezeigt.



a)



b)

Abbildung 3.9.: Messprinzip für flüssig-flüssig Zweiphasensysteme

- a) Probennahme
- b) Vermessung eines Tropfens

3.3. Dichtemessung

Für die Bestimmung der Grenzflächenspannung nach dem Pendant-Drop-Verfahren ist es notwendig, den Unterschied der Dichte der beiden Phasen zu kennen, d.h. die Dichten der zu untersuchenden Substanzen und Phasen müssen genau gemessen werden.

Die Dichten wurden mit Hilfe eines Biegeschwingers gemessen (DMA 602 bzw. DMA 512P der Fa. Anton Paar).

Die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen mit dem Biegeschwinger beruht auf der Messung der Schwingungsdauer eines mit der Substanz gefüllten gläsernen U-förmigen Rohres (Biegeschwinger). Die zu untersuchende Substanz wird in den Biegeschwinger gebracht, der auf elektronischem Wege zur Schwingung angeregt wird. Die Schwingungsdauer τ hängt von der Masse m_{glas} des Biegeschwingers und der Masse m_{pr} seiner Füllung ab. Die Größe k ist die Federkonstante des Systems.

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_{\text{glas}} + m_{\text{pr}}}{k}} \quad (3.23)$$

Die Masse der Probe hängt gemäß $m_{\text{pr}} = \varrho_{\text{pr}} \cdot V_{\text{pr}}$ von ihrer Dichte ϱ_{pr} und ihrem Volumen V_{pr} ab, so dass τ durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_{\text{glas}} + \varrho_{\text{pr}} V_{\text{pr}}}{k}} \quad (3.24)$$

bzw.

$$\tau^2 = B + A \cdot \varrho_{\text{pr}} \quad (3.25)$$

$$\text{mit} \quad A = \frac{4\pi^2 V_{\text{pr}}}{k} \quad (3.26)$$

$$B = \frac{4\pi^2 \cdot m_{\text{glas}}}{k} \quad (3.27)$$

A und B sind Apparatkonstanten, die aus zwei Kalibriermessungen von Substanzen mit bekannter Dichte bestimmt werden.

$$A = \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{\varrho_1 - \varrho_2} \quad (3.28)$$

$$B = \tau_2^2 - A \cdot \varrho_2 \quad (3.29)$$

Als Kalibrierproben dienten Luft und Wasser. Die Dichte für Luft wird mittels der Gleichung von P. Giacomo [108] und die Dichte von Wasser nach den PTB-Stoffdatenblättern [109] berechnet. Die Formel nach [108] berücksichtigt sowohl den Luftdruck als auch die relative Luftfeuchte. Die Reproduzierbarkeit beträgt laut Bedienungsanleitung für

3. Grenzflächenspannung

das Gerät DMA602 $\pm 0,00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und für das Gerät DMA512P $\pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [110].

Wenn die dynamische Viskosität η der Substanzen den Wert von 100 mPas übersteigt, muss eine Viskositätskorrektur vorgenommen werden. Die Formeln für die Viskositätskorrektur sind durch den Hersteller [111] bekannt und für beide Geräte unterschiedlich: Für das Gerät DMA 512P muss die Korrektur gemäß Gleichung (3.30) erfolgen.

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = (-0,5 + 0,45 \cdot \sqrt{\eta}) \cdot 10^{-4} \quad (3.30)$$

Für das Gerät DMA 602 existiert ein ähnlicher Zusammenhang:

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = (-0,5 + 0,55 \cdot \sqrt{\eta}) \cdot 10^{-4} \quad (3.31)$$

Die Viskosität muss dabei in mPa·s eingesetzt werden. Die tatsächliche Dichte berechnet sich dann nach:

$$\varrho = \varrho_{exp} - \Delta \varrho \quad (3.32)$$

Dabei ist ϱ_{exp} die durch das Experiment ermittelte Dichte und $\Delta \varrho$ der Wert, der durch Gleichung (3.30) bzw. (3.31) bestimmt wurde.

4. Ergebnisse der Messungen der Grenzflächenspannungen

4.1. Reine ionische Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurden die sechs ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ untersucht. Eine genaue Charakterisierung dieser Substanzen ist im Anhang in Tabelle D.1 zu finden.

Die untersuchten Substanzen wurden in einem Temperaturbereich von 278 K bis 328 K vermessen. Die Ergebnisse der Dichtemessung für alle Substanzen sind in Abbildung 4.1 und Tabelle A.1 dargestellt. Wie zu erwarten, sinkt die Dichte der ionischen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur. Die Reproduzierbarkeit der Messung liegt bei $\pm 0,0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Aus diesen Messungen konnte mit Hilfe von Gleichung (4.1) der thermische Volumenausdehnungskoeffizient α_p bestimmt werden.

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (4.1)$$

Da alle bestimmten Dichten der ionischen Flüssigkeiten im beobachteten Temperaturintervall von $278 \leq T \leq 328 \text{ K}$ einen linearen Verlauf zeigen, kann α_p durch einfache Differenzbildung über diesen Temperaturbereich als Mittel bei 298 K mit Hilfe von Gleichung (4.2) bestimmt werden.

$$\alpha_p = \frac{2}{V - V_0} \cdot \left(\frac{V - V_0}{T - T_0} \right) \quad (4.2)$$

Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient gibt Auskunft darüber, wie schnell sich das Volumen einer Substanz mit steigender Temperatur vergrößert. Normalerweise liegen die Werte für α_p bei Feststoffen zwischen 10^{-5} K^{-1} bis 10^{-4} K^{-1} , für Flüssigkeiten bei $10^{-3,5} \text{ K}^{-1}$ bis 10^{-3} K^{-1} und bei Gasen bei 10^{-2} K^{-1} bis 10^{-3} K^{-1} [112]. Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient für die ionischen Flüssigkeiten liegt zwischen $5,58 \cdot 10^{-4}$ und $6,84 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Die einzelnen Werte für den Volumenausdehnungskoeffizienten α_p sowie für die Dichten ρ bei 298 K sind für die einzelnen Substanzen in Tabelle 4.1 aufgelistet. Aus Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1 geht hervor, dass die untersuchten ionischen Flüssigkeiten eine verhältnismäßig geringe Volumenausdehnung

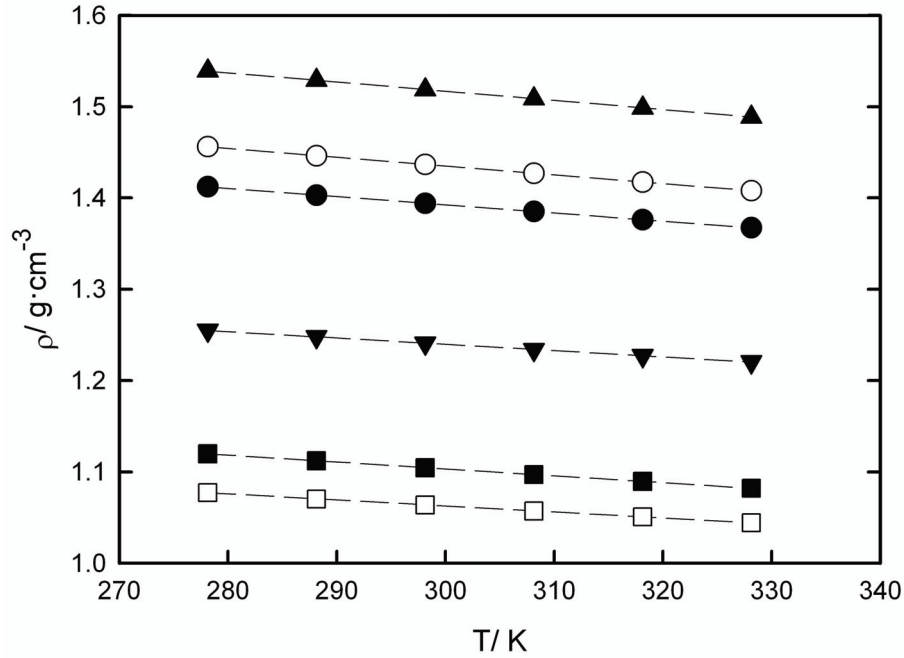


Abbildung 4.1.: Experimentell ermittelte Dichten ρ der reinen ionischen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.

▲ [C₂MIM][NTf₂], ○ [C₄MIM][NTf₂], ● [N₄₁₁₁][NTf₂], ■ [N₈₈₈₁][NTf₂],
▼ [C₂MIM][EtSO₄], □ [C₄MIM][OcSO₄], — — — lineare Regression

bei Erhöhung der Temperatur aufweisen. Die Werte für α_p liegen im Bereich zwischen denen für Feststoffe und Flüssigkeiten.

Die Bestimmung der Dichte ist eine wichtige Voraussetzung zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Daher konnte nach erfolgter Dichtemessung die Oberflächenspannung bestimmt werden. Die Ergebnisse für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 4.2 und Tabelle A.2 zusammengestellt. Die Reproduzierbarkeit der Messung wird aus der Standardabweichung der Messwerte ermittelt und beträgt $\pm 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Erwartungsgemäß nimmt die Oberflächenspannung mit Zunahme der Temperatur ab.

Um diese Ergebnisse zu beurteilen, wurden zum Vergleich verschiedene Literaturdaten herangezogen. Es existieren allerdings nur sehr wenige Daten für diese ionischen Flüssigkeiten. In Abbildung 4.3 sind verschiedene Daten für die Dichte von [C₂MIM][NTf₂] dargestellt. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse dieser Arbeit gut mit den Daten von [113] und [114] übereinstimmen. Die Daten von [115] liegen um etwa 0,2 % höher als die Werte dieser Arbeit. Eine Einzelmessung von [116] liegt um 0,4 % höher.

In Abbildung 4.4 stimmen die Daten dieser Arbeit gut mit den Daten von [113], [117] und [118] überein. Die Daten von [119] liegen um 0,17 % niedriger. Die Messung von [59]

Tabelle 4.1.: Thermischer Volumenausdehnungskoeffizient α_p der ionischen Flüssigkeiten bei 298 K. [23]

IL	α_p / K^{-1}	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 298 K
[C ₂ MIM][NTf ₂]	$6.47 \cdot 10^{-4}$	1,5187
[C ₄ MIM][NTf ₂]	$6.84 \cdot 10^{-4}$	1,4366
[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	$6.66 \cdot 10^{-4}$	1,3940
[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	$6.73 \cdot 10^{-4}$	1,1046
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	$5.58 \cdot 10^{-4}$	1,2411
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	$6.21 \cdot 10^{-4}$	1,0638

zeigt dagegen noch eine größere Abweichung. Diese Daten sind von 2002, das lässt auf eine Probe mit einer relativ hohen Verunreinigung schließen.

Abbildung 4.5 zeigt die Daten für [C₂MIM][EtSO₄]. Ein Vergleich zu anderen Arbeiten zeigt, dass die experimentell ermittelten Werte dieser Arbeit um 0,3 % höher liegen als die Vergleichswerte [120–123]. Diese Substanz wurde kommerziell hergestellt mit einer Reinheit von > 98 % und wies zum Zeitpunkt der Messung einen Wassergehalt von 1800 ppm auf. Die Abweichung zu den anderen Daten konnte nicht geklärt werden.

In Abbildung 4.6 sind die erhaltenen Werte für [C₄MIM][OcSO₄] dargestellt. Sie stimmen gut mit den ermittelten Daten von Davila et. al. [124] überein. Beide Datensätze sind ohne Viskositätskorrektur bestimmt worden. Aufgrund der zu geringen Probenmenge der Substanz konnten eigene Messungen der Viskosität nicht durchgeführt werden. Es gibt einen Wert für die Viskosität von [C₄MIM][OcSO₄] bei 298 K von Wasserscheid [125] von 870 mPas. Dies zeigt, dass bei zukünftigen Messungen dieser Substanz und anderer ionischen Flüssigkeiten die Viskositätskorrektur berücksichtigt werden muss. Die Daten von Machida et al. [126] liegen etwas höher als die anderen Datensätze. Die Daten dieser Messreihe wurden nur bei 312 K mittels Pyknometer gemessen und bei höheren Temperaturen aus einer Hochdruckmessung extrapoliert. Die Abweichung der Werte von [125] und [115] zu dieser Arbeit liegen im Bereich von $\pm 0,3\%$.

Abbildung 4.7 vergleicht die existierenden Dichtedaten für [N₄₁₁₁][NTf₂]. Es zeigt sich, dass die Werte dieser Arbeit gut mit den den Arbeiten von Tokueda et al. [117] und Jacquemin et. al. [114] übereinstimmen. Der Vergleich mit Kilaru et. al. [127] weist einen Unterschied von circa $-1,3\%$ zu den Werten dieser Arbeit auf. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass bei der Messung der Probe von [127] ein deutlich höherer Anteil (1080 ppm) an Wasser in der Substanz vorlag. Der Wassergehalt der restlichen Messungen liegt zwischen 40 – 160 ppm. Außerdem weist die Probe von Kilaru im Gegensatz zu den anderen Substanzen einen Halogengehalt von 0,03 % auf.

Abbildung 4.8 zeigt die Dichtewerte für die Substanz [N₈₈₈₁][NTf₂]. Für diese Chemikalie existiert nur ein Datensatz von Kilaru et al. [127] als mögliche Vergleichsquelle. Es wird eine Abweichung von ca. $-1,7\%$ beobachtet. Die Wassergehalte dieser beiden

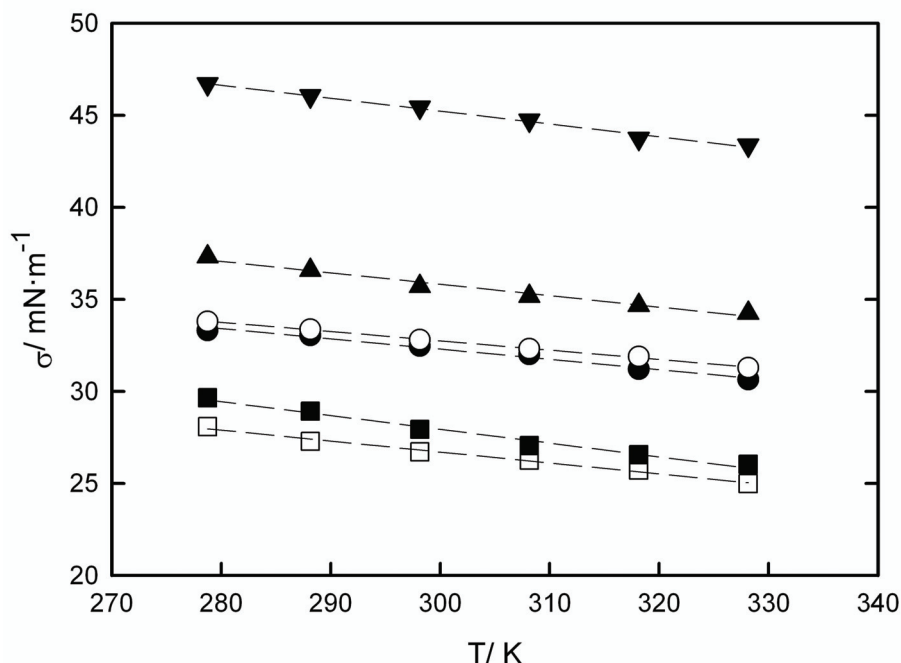


Abbildung 4.2.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung σ der reinen ionischen Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.

▲ [C₂MIM][NTf₂], ○ [C₄MIM][NTf₂], ● [N₄₁₁₁][NTf₂], ■ [N₈₈₈₁][NTf₂],
▼ [C₂MIM][EtSO₄], □ [C₄MIM][OcSO₄], — — — lineare Regression

Substanzen liegen deutlich auseinander: diese Arbeit: < 140 ppm, Kilaru: 1220 ppm. Weiterhin enthält die Probe von Kilaru et al. einen Halogenanteil von 0,38 %. Die Werte für die Dichte wurde von Kilaru et al. mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt. Leider gibt der Autor keine Angaben für die Reproduzierbarkeit seiner Messungen an. Die Ergebnisse für die erhaltene Oberflächenspannung im Vergleich zu Daten aus der Literatur stellen die Abbildungen 4.9 bis 4.13 dar. Für die Substanz [C₄MIM][OcSO₄] wurden keine Vergleichswerte gefunden.

Die Ergebnisse für [C₂MIM][NTf₂] zeigt Abbildung 4.9. Hier existiert außer den Werten dieser Arbeit nur ein weiterer Datensatz von Kilaru et al. [127]. Die beiden Datensätze differieren um ca. 17 %. Leider sind von [127] keine Angaben zur Reinheit und zur Dichte der verwendeten Substanz gemacht worden. Daher ist es schwierig, die beiden Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Außerdem wurde die Oberflächenspannung von Kilaru et al. mit der Ringmethode bestimmt. Die Differenz der beiden Datensätze kann durch die fehlenden Informationen von Kilaru et al. nicht geklärt werden.

Abbildung 4.10 zeigt die Datensätze dieser Arbeit und die von Freire et al. [10]. Bei dieser Substanz beträgt der Unterschied zwischen den beiden Messreihen ca. 1,5 %. Da beide Substanzen ähnlich hinsichtlich ihres Wasser- und Halogengehaltes charakteri-

sirt sind und die Differenz außerhalb der Reproduzierbarkeit der Messmethoden liegt, kann die Abweichung nicht zufriedenstellend geklärt werden. Es wird daher vermutet, dass die Abweichung durch unterschiedliche Rückstände aus der Synthese entsteht.

Die Ergebnisse für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Werte von Gomez et al. [122] um etwa $1,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ höher liegen. Betrachtet man dazu parallel die Werte für die Dichte (Abbildung 4.5), so ist ersichtlich, dass diese ebenfalls differieren. Da die Dichte direkt in die Formel zur Bestimmung der Oberflächenspannung eingeht, liegt hier eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 ist der Vergleich der Werte dieser Arbeit zu den Werten von Kilaru et al. [127] für die Substanzen $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ dargestellt. Für $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ergibt sich ein Unterschied von +17% zu dieser Arbeit. Vergleicht man dazu die ermittelten Dichten (siehe Abbildung 4.7), so zeigt sich, dass dieser Unterschied wahrscheinlich durch die Differenz der Werte für die Dichte verursacht wird. Da die Werte für die Dichte dieser Arbeit mit verschiedenen Daten von Tokueda et al. [117] und Jacquemin et al. [114] übereinstimmen, wird vermutet, dass die Werte dieser Arbeit für die Oberflächenspannung näher am tatsächlichen Wert liegen als die von Kilaru et al. [127]. Weiterhin bleibt ungeklärt wie stark der unterschiedliche Halogengehalt der Substanzen die Messung beeinflusst hat. Für $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ zeigt sich im Vergleich zu Kilaru et al. [127] ein ähnliches Bild. Hier liegen jedoch keine Vergleichsdaten für die Dichte vor. Außerdem zeigen die Daten von [127] hier einen leicht gekrümmten Verlauf, der nicht charakteristisch für den Verlauf der Oberflächenspannung mit der Temperatur ist. Auf Grund der Situation im Fall von $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ kann davon ausgegangen werden, dass die Werte dieser Arbeit für die Substanz $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ ebenfalls näher am tatsächlichen Wert liegen.

Für alle ionischen Flüssigkeiten sinkt die Oberflächenspannung mit Zunahme der Temperatur. Dieses Verhalten ist schon lange bekannt [92, 128] und ermöglicht es, die thermodynamischen Eigenschaften der Oberfläche zu bestimmen. Die Zusammenhänge sind in „*Physics and Chemistry of Interfaces*“ gut beschrieben [129], daher sollen hier nur eingeschränkt Formeln angegeben werden. Die innere Oberflächenenergie U^σ berechnet sich nach:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i N_i^\sigma + \sigma A \quad (4.3)$$

Die freie Energie der Oberfläche berechnet sich mit Hilfe von $F^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma$ durch:

$$F^\sigma = \sum \mu_i N_i^\sigma + \sigma A \quad (4.4)$$

$$\frac{F^\sigma}{A} = \sum \mu_i \Gamma_i^\sigma + \sigma \quad (4.5)$$

Dabei ist Γ_i^σ der Oberflächenexzess. Für reine Substanzen wird angenommen, dass die

4. Ergebnisse der Messungen der Grenzflächenspannungen

Tabelle 4.2.: Oberflächenspannung σ , freie Energie der Oberfläche f^σ , innere Energie der Oberfläche u^σ und Entropie der Oberfläche s^σ bei 298 K

Substanz	$\sigma = f^\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$Ts^\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$u^\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
[C ₂ MIM][NTf ₂]	35,71	18,48	54,42
[C ₄ MIM][NTf ₂]	32,80	14,90	47,88
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	45,43	20,56	66,20
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	26,71	17,58	44,50
[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	32,46	16,39	48,99
[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	27,93	22,35	50,47

GDS eine Ebene ist ($\Gamma_i^\sigma = 0$). Somit erhält man für die freie Oberflächenenergie:

$$f^\sigma = \frac{F^\sigma}{A} = \sigma \quad (4.6)$$

Für die innere Energie der Oberfläche u^σ und die Entropie der Oberfläche s^σ ergibt sich aus Gleichung (4.3) und Annahme eines homogenen Systems:

$$u^\sigma \equiv \frac{U^\sigma}{A} = \sigma + Ts^\sigma \quad (4.7)$$

Aus der Bestimmung der Oberflächenspannung wurden für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme diese Parameter bei 298 K bestimmt und in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Tabelle 4.2 zeigt, dass die Werte für die thermodynamischen Eigenschaften für alle Substanzen sehr ähnlich sind.

Diese Arbeit zeigt, dass es nach wie vor schwierig ist, präzise physikalisch-chemische Daten der ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen. Ein großes Problem ist dabei immer noch die Herstellung, Aufreinigung und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten, so dass beim Vergleich von Messdaten verschiedener Autoren anzunehmen ist, dass unterschiedliche Reinheitsgrade im Wesentlichen für Unterschiede in den Messergebnissen verantwortlich sind.

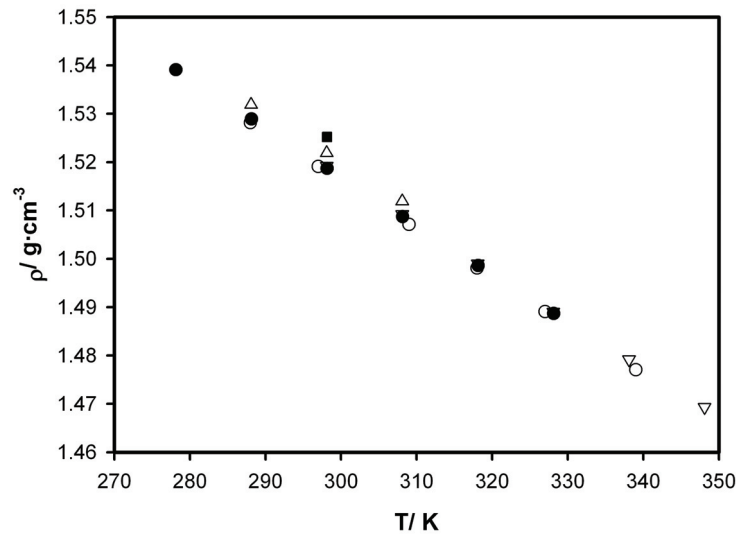


Abbildung 4.3.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, ▽ Krummen et al. [113], △ Tokueda et al. [115],
○ Jacquemin et al. [114], ■ Heintz et al. [116]

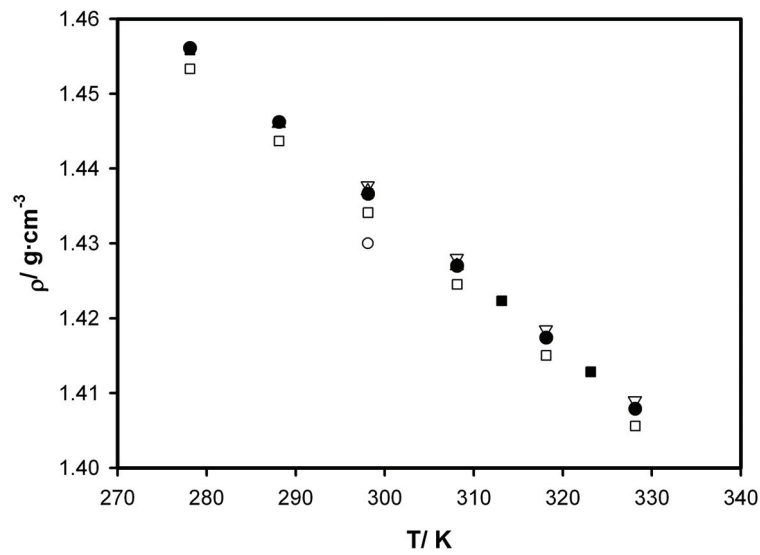


Abbildung 4.4.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, ○ Huddelston et al. [59], ▽ Krummen et al. [113],
△ Tokueda et al. [117], □ Troncoso et al. [119], ■ Harris et al. [118]

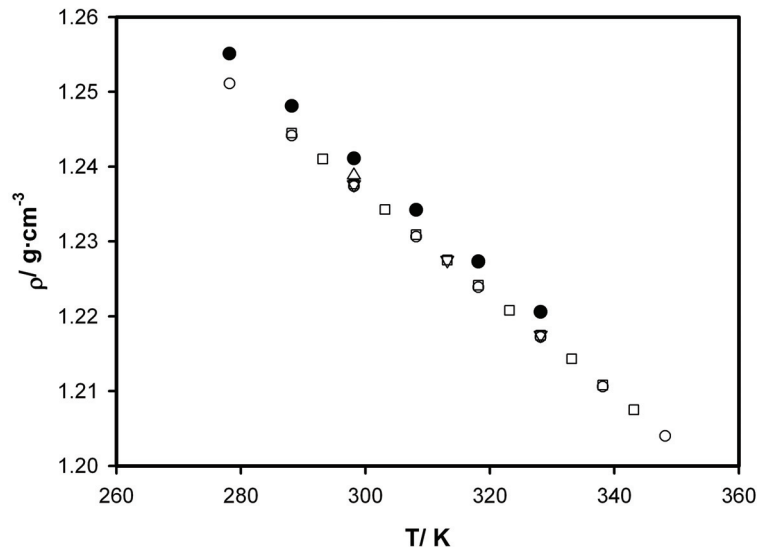


Abbildung 4.5.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, \triangle Arce et al. [120], ∇ Gonzales et al. [121],
 \square Gomez et al. [122], \circ Rodriguez et al. [123]

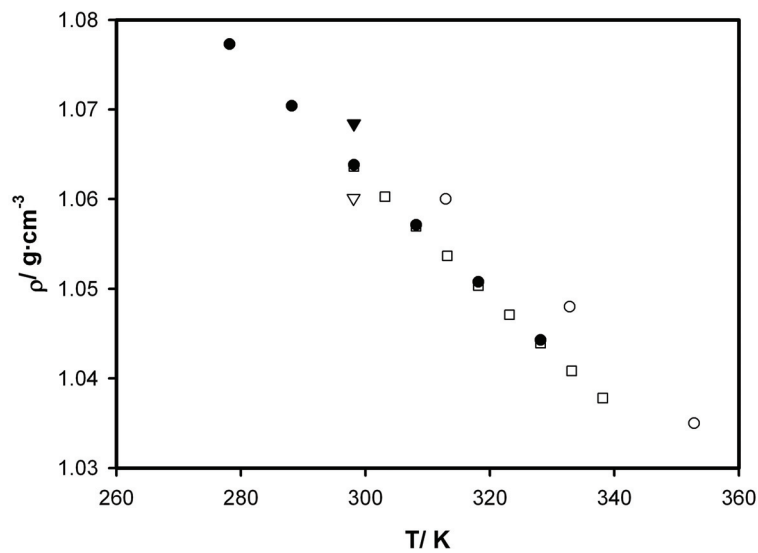


Abbildung 4.6.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, \square Davila et al. [124], ∇ Wasserscheid et al. [125],
 \blacktriangledown Domanska et al. [115], \circ Machida et al. [126]

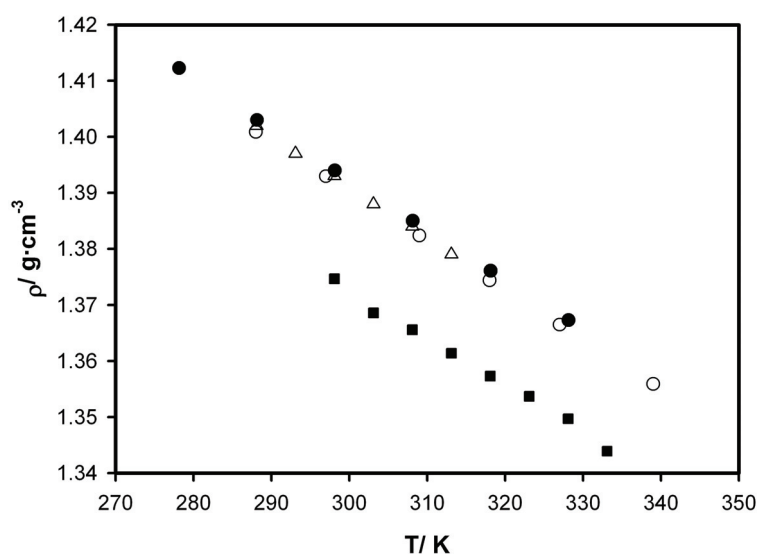


Abbildung 4.7.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

- diese Arbeit, ■ Kilaru et al. [127], △ Tokueda et al. [117],
- Jacquemin et al. [114]

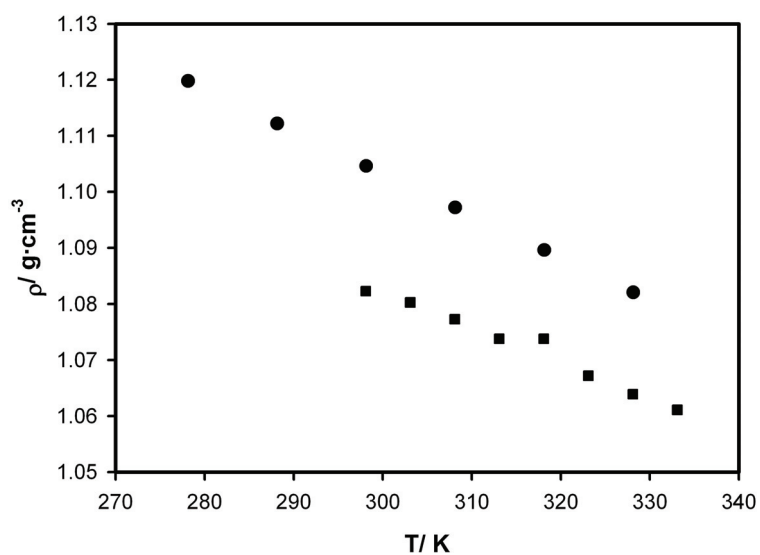


Abbildung 4.8.: Experimentell ermittelte Dichte von $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

- diese Arbeit, ■ Kilaru et al. [127]

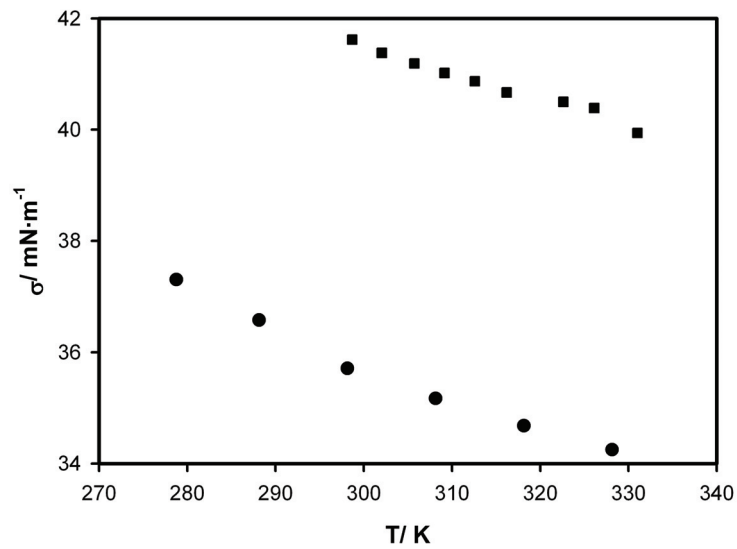


Abbildung 4.9.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, ■ Kilaru et al. [127]

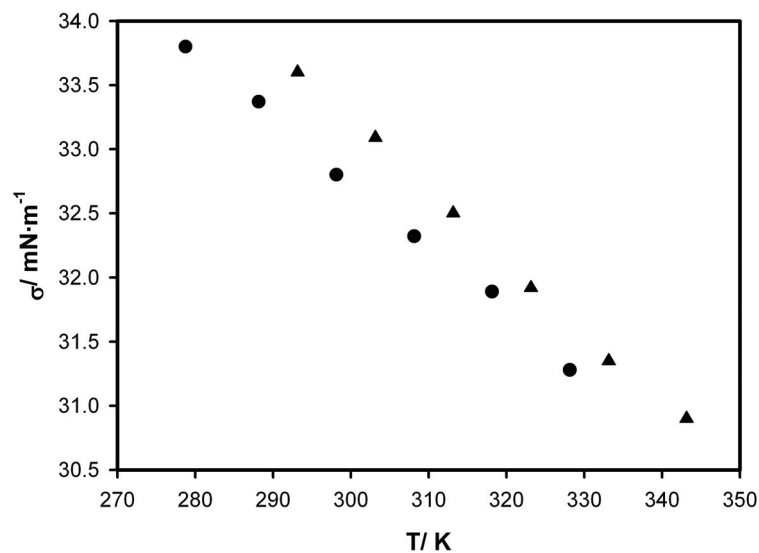


Abbildung 4.10.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, ▲ Freire et al. [10]

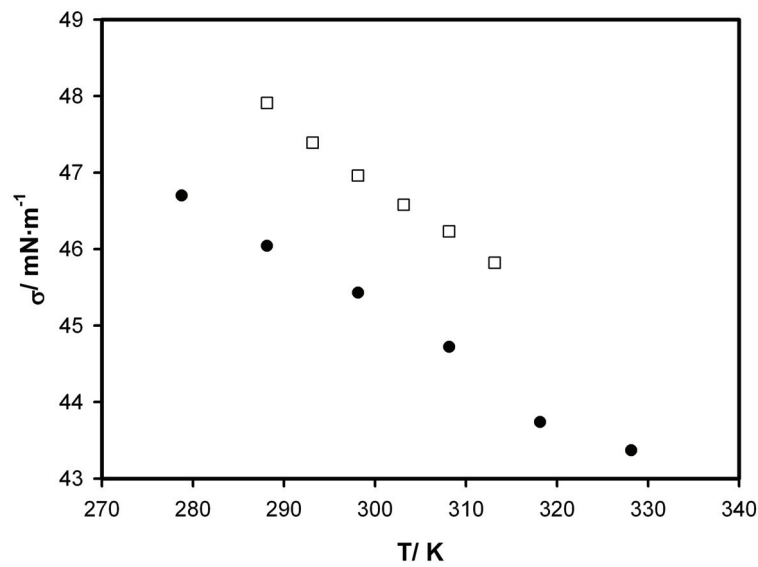


Abbildung 4.11.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ im Vergleich mit Literaturwerten.
 • diese Arbeit, \square Gomez et al. [122]

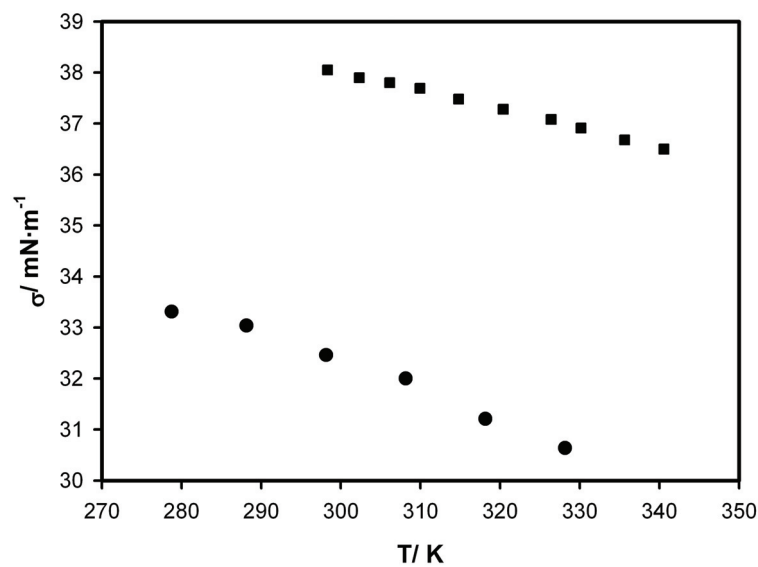


Abbildung 4.12.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.
 • diese Arbeit, \blacksquare Kilaru et al. [127]

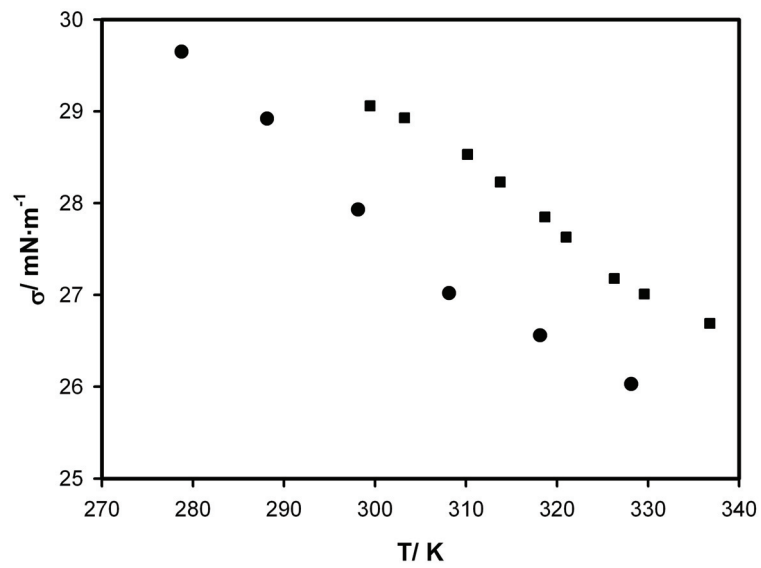


Abbildung 4.13.: Experimentell ermittelte Oberflächenspannung von $[\text{N}_{881}][\text{NTf}_2]$ im Vergleich mit Literaturwerten.

● diese Arbeit, ■ Kilaru et al. [127]

4.2. Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit Alkoholen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Oberflächenspannung von binären Gemischen geschildert. Es wurden Mischungen von zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit einfachen Alkoholen untersucht. Es handelt sich um $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$. Die Untersuchungen starteten mit dem System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und Methanol. Diese Zusammensetzung ist von großen Interesse, da Methanol sehr oft als Lösungsmittel eingesetzt wird, um mit ionischen Flüssigkeiten verunreinigte Apparaturen zu reinigen. Dazu wurde zuerst mit Hilfe eines Biegeschwingers die Abhängigkeit der Dichte von der Zusammensetzung der Mischung bei konstanter Temperatur ermittelt. Die erhaltene Kurve zeigt eine deutliche Abweichung vom Idealverhalten. Es wurde mit Hilfe von

$$V_m^E = V_{m,real} - V_{m,id} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{ges}} - \left(\frac{x_1 \cdot M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 \cdot M_2}{\rho_2} \right) \quad (4.8)$$

das molare Exzessvolumen V_m^E bestimmt. Mit Hilfe des Redlich-Kister-Polynoms

$$V_m^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (4.9)$$

wurden die experimentell ermittelten Daten angepasst. Das Ergebnis für das System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und Methanol ist in Abbildung 4.14 und im Anhang Tabelle A.3 dargestellt. Nach der Bestimmung der Dichten der Mischungen wurde das System mittels Pendant-Drop-Apparatur hinsichtlich der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zusammensetzung der Mischung bei konstanter Temperatur (298 K) vermessen.

Aus der Abbildung 4.14 ist ersichtlich, dass keine Daten für die Oberflächenspannung existieren. Das hat folgenden Grund: Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung trat eine starke Verdunstung des Methanols auf, so dass sich die Zusammensetzung der Probe stetig änderte und keine zuverlässigen Messdaten bestimmt werden konnten. Weiterhin entsteht trotz guter Temperierung der Küvette in der Messzelle ein minimaler Temperaturgradient an den optischen Fenstern der Küvette, die zur Beobachtung des hängenden Tropfens dienen. Daher kommt es bei dieser starken Verdunstung zu einer Kondensation des Methanols an den optischen Fenstern und die Durchführung der Messung ist nicht mehr möglich.

In Abbildung 4.15 und im Anhang Tabelle A.4 sind die experimentell ermittelten Oberflächenspannungen, Dichten und molaren Exzessvolumina als Funktion der Zusammensetzung für die Mischung $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und 1-Propanol bei 298 K dargestellt. Der typische Verlauf der Oberflächenspannung über den Molenbruch bei einer binären Mischung wäre leicht nach unten durchgebogen, wie zum Beispiel für das System n-Heptan/Toluol [130]. Für unser System zeigt sich jedoch ein s-förmiger Verlauf. Dies wurde schon bei anderen Systemen, die aus ionischer Flüssigkeit und Solvens bestehen beobachtet [131]. Im Bereich $x_{IL} \leq 0,4$ ist die Kurve leicht nach unten durchgebogen. Das spricht dafür, dass sich in diesem Bereich die Komponente mit der geringeren

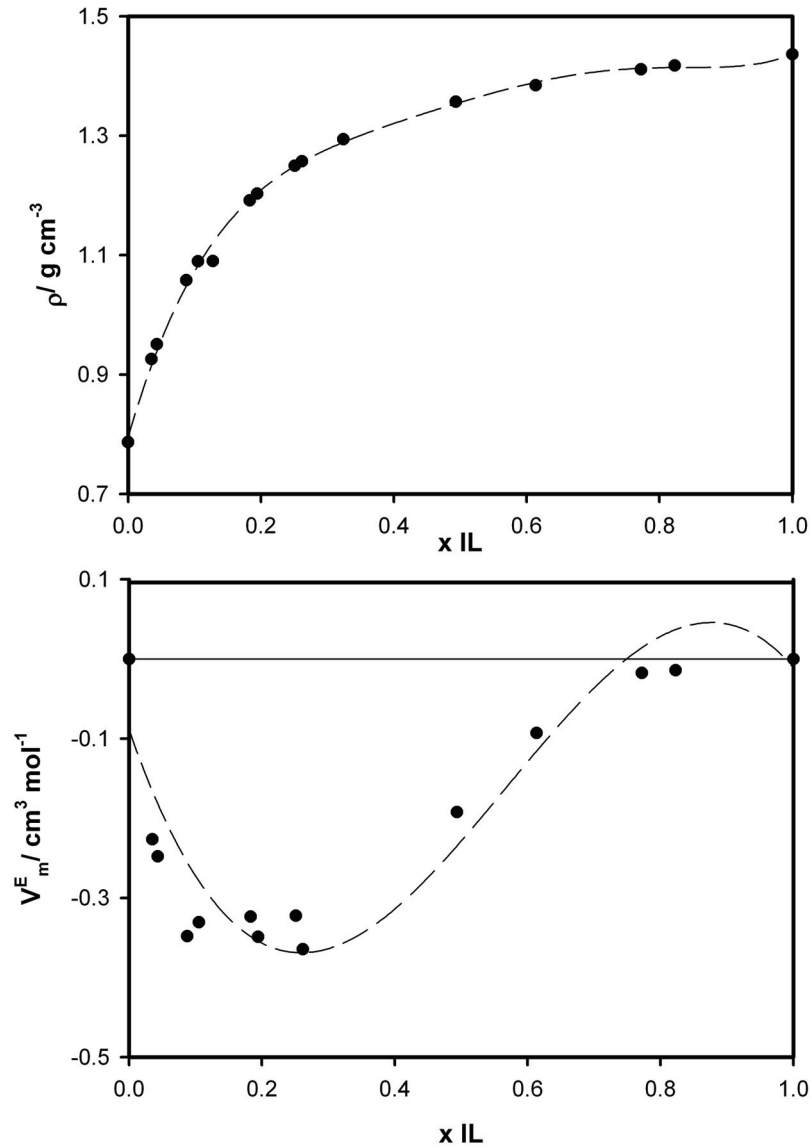


Abbildung 4.14.: Experimentell ermittelte Dichte ρ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und Methanol bei 298 K.

● experimentelle Daten, --- Fit der Daten $V_m^E = -3,26 \cdot x_{IL}^3 + 5,48 \cdot x_{IL}^2 - 2,12 \cdot x_{IL} - 0,12$

Oberflächenspannung an der Phasengrenze anreichert. Für den Bereich $x_{IL} \geq 0,4$ wölbt sich die Kurve leicht nach oben. Hier scheint sich also die Substanz mit der höheren Oberflächenspannung an der Phasengrenze anzureichern. Betrachtet man dazu parallel den Verlauf des molaren Exzessvolumens, so lässt sich dieser Wendepunkt hier wiederfinden. Um diese Vermutung zu untermauern, wäre es sinnvoll, die Überschusskonzentration Γ_i an der Phasengrenze zu berechnen. Sie gilt als Maß für die Anreicherung einer Komponente an der Phasengrenze. Die Überschusskonzentration berechnet sich bei Annahme von idealen Lösungen nach:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.10)$$

Bei Annahme einer idealen Grenzfläche ist $\Gamma_1 = 0$ und man erhält:

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (4.11)$$

Über die Definition des chemischen Potentials $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a$ ergibt sich:

$$d\mu_2 = RT \frac{da_2}{a_2} = RT \frac{d\gamma_2}{\gamma_2} \quad (4.12)$$

wobei $a_2 = x_2 \cdot \gamma_2$ die Aktivität und γ_2 der Aktivitätskoeffizient der Komponente 2 ist. Setzt man Gleichung (4.12) in Gleichung (4.11) ein, kann man die Überschusskonzentration, wie folgt, berechnen:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{\gamma_2}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \gamma_2} \Big|_T \quad (4.13)$$

Mit Hilfe der Gleichung (4.13) kann die Überschusskonzentration direkt bestimmt werden. Für den Fall, dass $\Gamma_2^{(1)} \geq 0$ ist die jeweilige Substanz oberflächenaktiv. Wenn $\Gamma_2^{(1)} \leq 0$ ist, dann steigt die Oberflächenspannung des Systems bei Zugabe dieser Komponente. Für die von uns untersuchten Systeme sind teilweise Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung γ_{inf} bekannt (1-Butanol bzw. 1-Propanol in $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ [132]). Diese sind jedoch für diese Betrachtung nicht nutzbar.

Die Ergebnisse für das System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und 1-Butanol sind in Abbildung 4.16 und im Anhang Tabelle A.5 dargestellt. Wie zuvor die Mischung mit Propanol verläuft die Oberflächenspannung in einer s-förmigen Kurve. Der Wendepunkt liegt bei diesem System jedoch bei etwa $x_{IL} = 0,25$. Für diesen Fall scheint sich das Butanol hier stark an der Phasengrenze anzureichern. Da die Moleküle der ionischen Flüssigkeit daher stärker in die Bulkphase eintreten, besteht die Vermutung, dass es hier zu einer Aggregatbildung kommen könnte. Das Verhalten der Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit Alkoholen konnte nicht näher betrachtet werden, da Alkohole mit einer längeren Alkylkette bei 298 K eine Mischungslücke aufweisen.

Da dieses Verhalten interessant erschien, wurde eine weitere ionische Flüssigkeit mit Alkoholen gemischt. Für die Untersuchung wurde $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ herangezogen. Bei der Durchführung der Messungen mit dieser Substanz traten allerdings starke Probleme bei der Bestimmung der Dichte auf, so dass die Ergebnisse der Dichte eine Unsicherheit von $\pm 0,0005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ aufweisen.

Die Ergebnisse für die Mischungen von $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol sind in den Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19 dargestellt. Zuerst wurde jeweils die Abhängigkeit der Dichte von der Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen A.6, A.8 und A.10 zusammengestellt. Für die Bestimmung der Oberflächenspannung wurden neue Mischungen angesetzt. Die Ergebnisse dieser Systeme befinden sich in den Tabellen A.7, A.9 und A.11. Der Verlauf der einzelnen Messkurven für die Dichten ist für alle drei Systeme sehr ähnlich und kann über ein Polynom 3. Grades angepasst werden.

Bei der Betrachtung der Oberflächenspannung zeigt sich erneut ein s-förmiger Verlauf über den Molenbruch. Allerdings tritt im System $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ und 1-Propanol ein lokales Minimum bei $x_{\text{ProH}} \approx 0,1$ auf. Die Erklärung für diese Phänomen fällt schwer, möglicherweise spielen hier Verdunstungsprozesse eine Rolle. Der Wendepunkt des s-förmigen Verlaufes der Kurve wandert von der Mischung mit Propanol zu Pentanol zu größeren Molenbrüchen der ionischen Flüssigkeit.

Die molaren Exzessvolumina für diese Systeme sind diese im Vergleich zu den Systemen mit $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ nur durch einen positiven Verlauf gekennzeichnet. Es konnte jedoch nur für die Systeme $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol und 1-Butanol eine Funktion nach Gl. (4.9) ermittelt werden. Für das System $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Pentanol lag die ermittelte Kurve nach Gleichung (4.9) und die tatsächlich ermittelten Werte sehr weit auseinander, daher wurde hier ein normales Polynom angepasst. Die Anpassung ist für diese Systeme ($[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit Alkoholen) sehr schwierig, da die Werte für die Exzessvolumina stark streuen.

Der Vergleich aller alkoholischen Mischungen der beiden ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ zeigt, dass sich diese Systeme in ihrem Verhalten stark ähneln. Der Verlauf der Dichte über den Molenbruch ist für alle Systeme eine nach oben durchgebogene Kurve. Weiterhin wurde beobachtet, dass sich bei allen Mischungen, die einen geringen Anteil an ionischer Flüssigkeit aufweisen, die Alkohole an der Phasengrenze anreichern. Wenn der Anteil der ionischen Flüssigkeit dagegen überwiegt, kommt es zur Anreicherung der ionischen Flüssigkeit an der Phasengrenze.

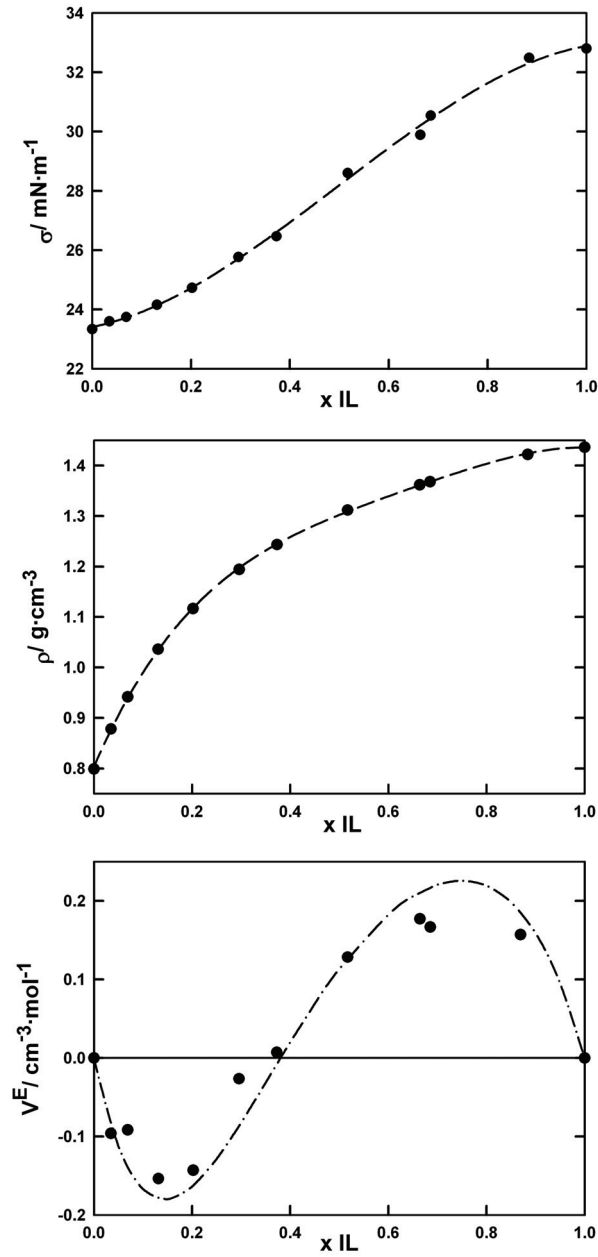


Abbildung 4.15.: Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (x_{IL}) mit 1-Propanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.
 • Experiment, — — — Anpassung mit einer kubischen Funktion, — · — Redlich-Kister-Polynom $V_m^E = x_{IL} \cdot (1 - x_{IL})[0.4526 + 1.6538(x_{IL} - (1 - x_{IL})) - 0.7744(x_{IL} - (1 - x_{IL}))^2 + 0.9538(x_{IL} - (1 - x_{IL}))^3]$

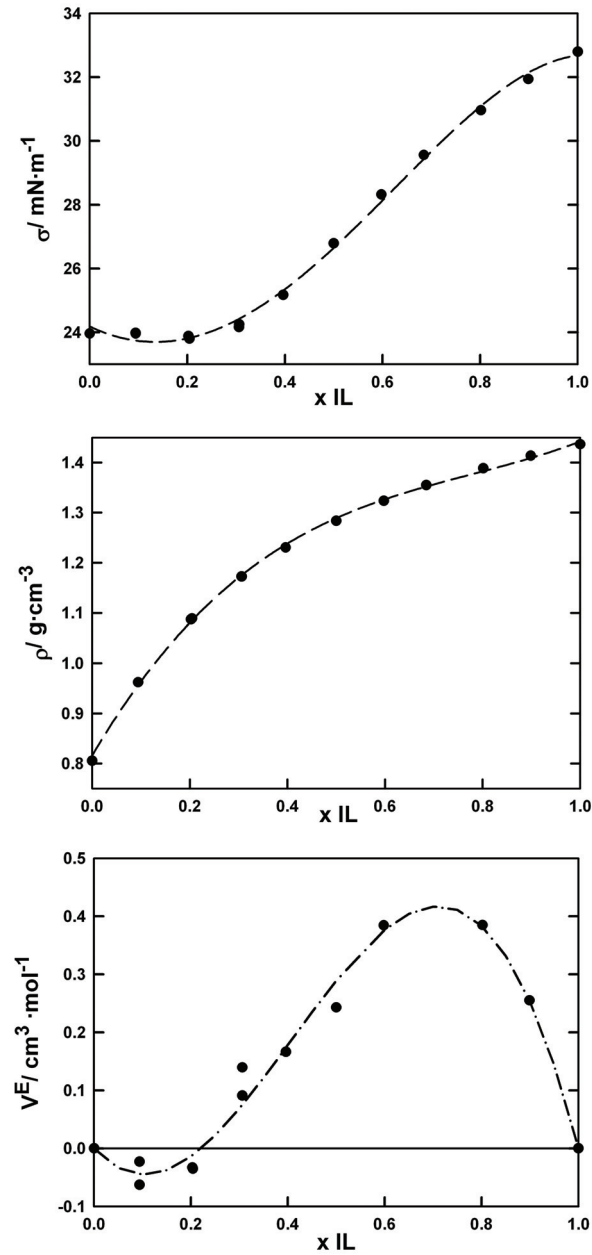


Abbildung 4.16.: Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ (x_{IL}) mit 1-Butanol ($1-x_{IL}$) bei 298 K.
 • Experiment, — — — Anpassung mit einer kubischen Funktion, — · — Redlich-Kister-Polynom $V_m^E = x_{IL} \cdot (1 - x_{IL}) [1.1555 + 2.0717(x_{IL} - (1 - x_{IL}))]$

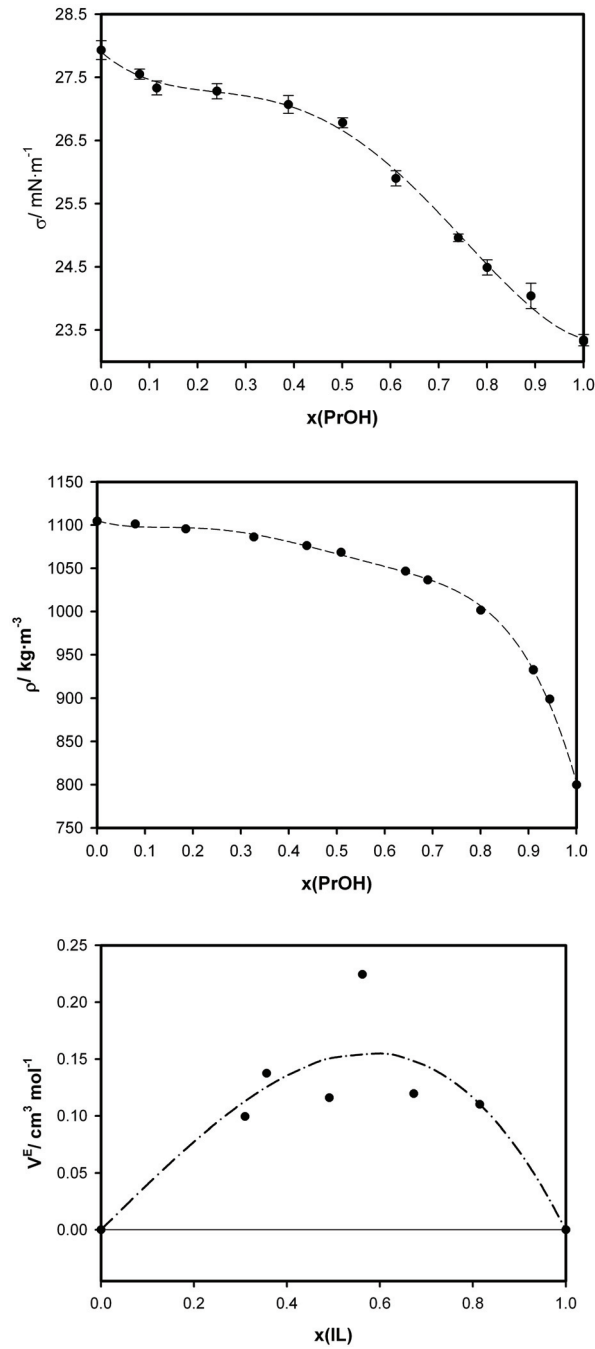


Abbildung 4.17.: Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ (x_{IL}) mit 1-Propanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.
 • Experiment, — — — Fit der Daten, — · — Redlich-Kister-Polynom $V_m^E = x_{IL} \cdot (1 - x_{IL}) [0,6048 + 0,2017(x_{IL} - (1 - x_{IL}))]$

4. Ergebnisse der Messungen der Grenzflächenspannungen

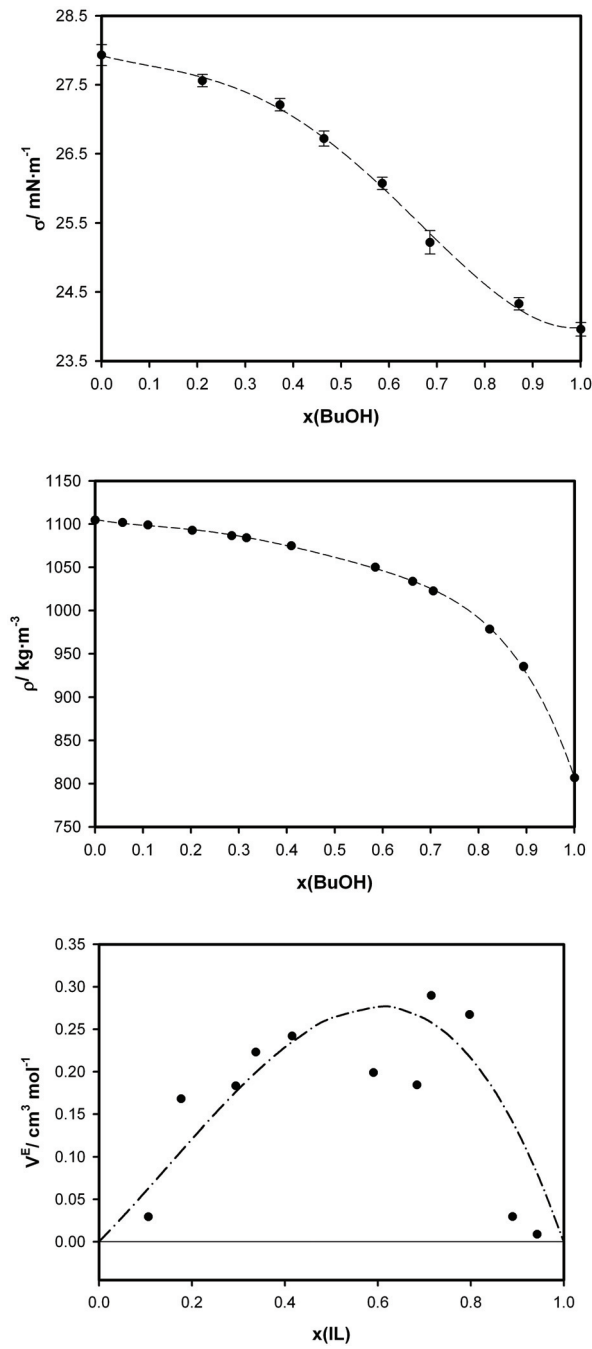


Abbildung 4.18.: Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ (x_{IL}) mit 1-Butanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.
 • Experiment, - - - Fit der Daten, - · - Redlich-Kister-Polynom
 $V_m^E = x_{IL} \cdot (1 - x_{IL}) [1,0527 + 0,4965(x_{IL} - (1 - x_{IL}))]$

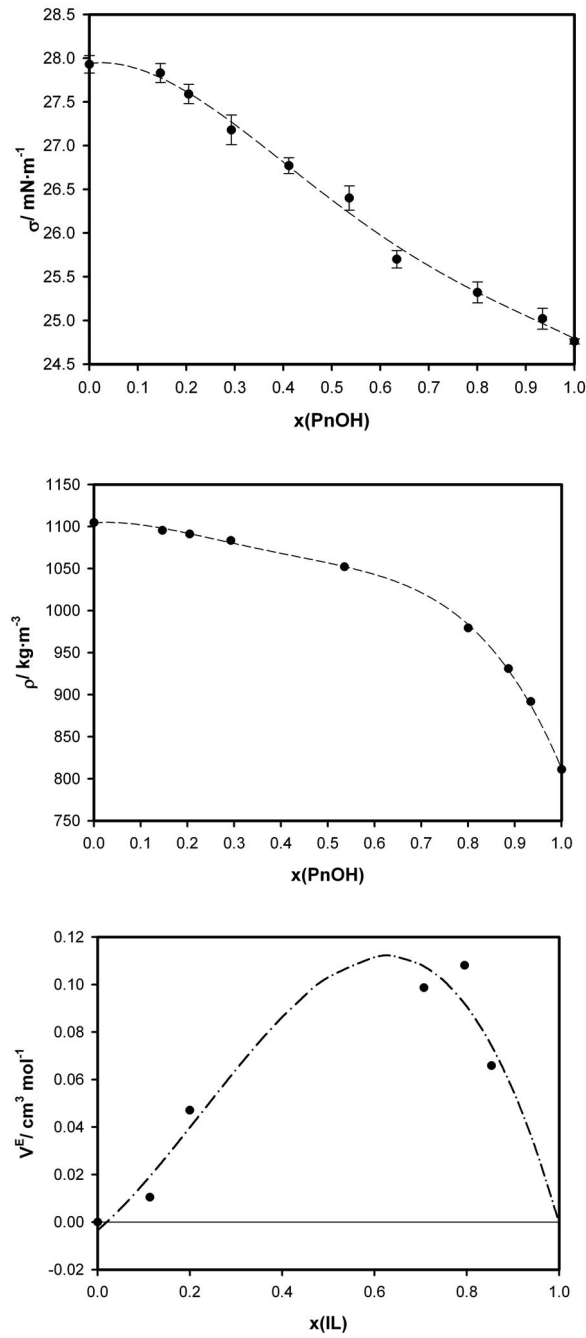


Abbildung 4.19.: Experimentell ermittelte Dichte ρ , Oberflächenspannung σ und molares Exzessvolumen V_m^E als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} für die Mischung $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ (x_{IL}) mit 1-Pentanol ($1 - x_{IL}$) bei 298 K.
 • Experiment, — — — Fit der Daten, $V_m^E = -0,5107 \cdot x_{IL}^3 + 0,3463 \cdot x_{IL}^2 + 0,1674 \cdot x_{IL} - 0,0035$

4.3. Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit C6-Komponenten

Betrachtung der Grenzfläche im flüssig-flüssig Zweiphasengebiet

Ionische Flüssigkeiten wie $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ bilden mit verschiedenen anderen Flüssigkeiten (zum Beispiel mit Alkoholen) eine Mischungslücke mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt (UCST = upper critical solution temperature). Ein Beispiel für dieses Verhalten ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Aus diesem Grund sollte die Grenzflächenspannung zwischen den beiden so entstandenen flüssigen Phasen untersucht werden.

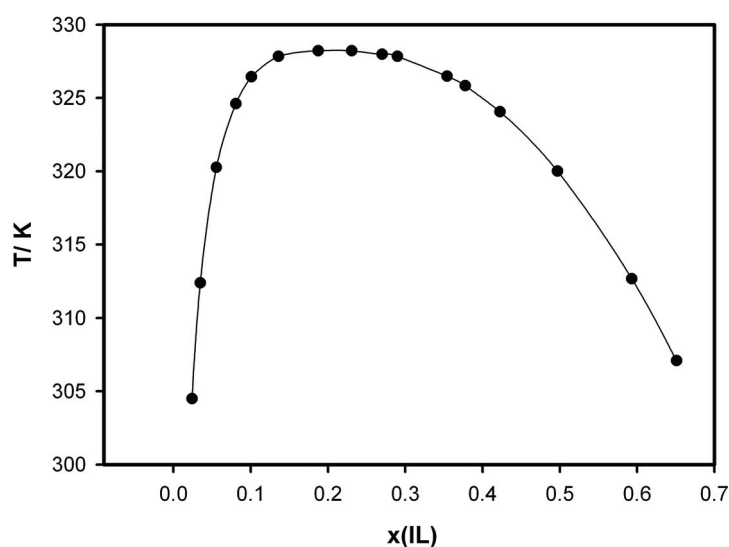


Abbildung 4.20.: Entmischungskurve für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit 1,2-Hexandiol [133]

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Bestimmung der Grenzflächenspannung γ an den drei binären flüssigen Mischungen mit einem oberen kritischen Entmischungspunkt vorgestellt. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit verschiedenen C6-Komponenten:

1. Toluol.
2. Cyclohexanol.
3. 1,2-Hexandiol.

Wie schon vorher beschrieben, ist die Kenntnis der Dichtedifferenz der beiden Phasen von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit der Messung der Grenzflächenspannung. Es wurden zuerst die Dichten der beiden Phasen nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe des Biegeschwingers bestimmt. Nach erfolgter Messung der beiden einzelnen Phasen wurde die Dichtedifferenz ermittelt. Die Koexistenzdichten

sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt worden. Anschließend wurde auf dieser Grundlage die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen mittels Pendant-Drop-Methode ermittelt. Die genaue Vorgehensweise wurde bereits in Kapitel 3.2.5 beschrieben.

Abbildung 4.21 zeigt die Ergebnisse für das System $[C_4MIM][NTf_2]$ /Toluol. Die Messwerte sind in Tabelle A.12 aufgelistet. Die Dichte der beiden Phasen verläuft parallel und nimmt mit zunehmender Temperatur leicht ab. Dieses Verhalten zeigt, dass sich die Zusammensetzung der Phasen kaum ändert und sich der Messbereich noch weit unter dem oberen kritischen Entmischungspunkt befindet. Das Ergebnis der Messung der Grenzflächenspannung untermauert diese Aussage, da der allgemeine Trend dieser Messkurve leicht abnehmend ist und die Streuung der einzelnen Messdaten aber relativ ist. Aus diesem Grund kann schwer eingeschätzt werden, ob es sich wirklich um einen Trend oder um einen gleichbleibenden Wert für die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen handelt. Daher war es von Interesse Systeme mit einem niedrigeren oberen Entmischungspunkt zu untersuchen.

Dabei fiel die Wahl auf das System $[C_4MIM][NTf_2]$ und Cyclohexanol. Hier liegt der obere kritische Entmischungspunkt bei etwa 318 K [73]. Bei der Vermessung dieses Systems trat folgendes Problem auf: Für die Ermittlung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen ist das Erreichen der Phasengleichgewichte von entscheidender Bedeutung. Damit dieser Zustand schnell erreicht wird, wurde das System in der Messzelle für etwa 1 Stunde nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes gerührt. Nach Abstellen des Rührers verlief die Phasentrennung nur sehr langsam und nicht vollständig, denn in den beiden Bulkphasen waren nach diesem Prozess noch Tröpfchen der jeweils anderen Phasen makroskopisch zu beobachten. Da es nicht möglich war die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, etwa mit Hilfe einer Zentrifuge, wurde das System ohne Rühren temperiert und bis zum Erreichen des Phasengleichgewichtes beobachtet. Die Einstellung des Phasengleichgewichtes wurde an Hand von Messungen des Dichteverlaufs überprüft. Bei diesen Messungen stellte sich heraus, dass die Gleichgewichtseinstellung bis zu einer Woche dauerte. Nach dem Erreichen stabiler Messwerte für die Dichte der beiden koexistierenden Phasen wurde die Grenzflächenspannung gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.22 und Tabelle A.13 dargestellt. Die beiden Koexistenzdichten nähern sich mit steigender Temperatur einander an. Der Verlauf der Grenzflächenspannung zeigt ein normales Verhalten: Die Kurve sinkt mit steigender Temperatur. Am oberen kritischen Entmischungspunkt sollte der Wert für die Grenzflächenspannung Null betragen. Daher wurden die Messwerte auf diesen Punkt extrapoliert. Allerdings fällt bei der Betrachtung von Abbildung 4.22 auf, dass sich die Koexistenzdichten bei Extrapolation der Dichtekurven schon vor dem kritischen Entmischungspunkt treffen würden. Aus Untersuchungen von C. Wertz [73] ist ersichtlich, dass diese Erniedrigung des oberen kritischen Entmischungspunktes mit einer Anreicherung von Wasser in der Probe einhergeht. Daraufhin wurden die Mischungen auf ihren Wassergehalt untersucht und es stellte sich heraus, dass der Wassergehalt der Mischung tatsächlich während der lan-

gen Zeit der Gleichgewichtseinstellung gestiegen war. Die Ergebnisse für dieses System gelten daher für einen Wassergehalt von 2500 ppm in der Mischung.

Daraufhin wurde ein System gesucht, das sowohl einen niedrigen oberen Entmischungspunkt aufweist, eine schnelle Einstellung des Phasengleichgewichtes und eine gute Phasentrennung gewährleistet. Das System $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und 1,2-Hexandiol zeichnet sich durch diese Eigenschaften aus. Die Ergebnisse dieses Systems sind in Abbildung 4.23 und Tabelle A.14 zu sehen. Die Bestimmung des Verlaufs der Koexistenzdichten ist bei diesem System sehr gut möglich. Sowohl die Zeit bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes als auch eine rasche Phasentrennung trugen dazu bei. In der Abbildung 4.23 ist zu sehen, dass sich beide Kurven an den kritischen Entmischungspunkt annähern und sich dort treffen würden. Die Vermessung des Systems hinsichtlich der Grenzflächenspannung konnte im dargestellten Bereich gut durchgeführt werden. Jedoch ist die Untersuchung des nahkritischen Bereiches ($\gamma \leq 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) schwierig, da die Werte für die Grenzflächenspannung sehr klein und dadurch der relative Fehler der Messung groß wird. Für diesen Bereich ist also die Messgrenze des Gerätes erreicht.

Aus den Messungen der Grenzflächenspannung dieser verschiedenen Systeme ist ersichtlich, dass die Messung durch viele Faktoren beeinflusst wird. Wie schon in der experimentellen Handhabung beschrieben (kapitel 3.2.5) spielt die Auswahl der richtigen Kanüle für die Messung eine große Rolle. Weiterhin wird das Experiment stark durch die Eigenschaften der beiden Phasen beeinflusst. Es ist wichtig, dass die beiden Phasen einen hinreichend großen Unterschied im Brechungsindex aufweisen, da sonst der Kontrast des Tropfenprofils nicht stark genug ausgeprägt ist und eine Messung nicht durchführbar ist. Die Zeit bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes und die vollständige Phasentrennung sind ebenfalls von enormer Wichtigkeit. Um die Zeit bis zur Einstellung des Phasengleichgewichtes zu verkürzen, kann das ganze System gerührt werden. Dadurch ist dieser Vorgang nicht mehr durch die Diffusion limitiert. Das Rühren des Systems ist jedoch nur bei vollständiger Phasentrennung durchführbar, da sonst Tröpfchen der Phase I in Phase II sowohl die Dichte- als auch die Grenzflächenspannungsmessung behindern.

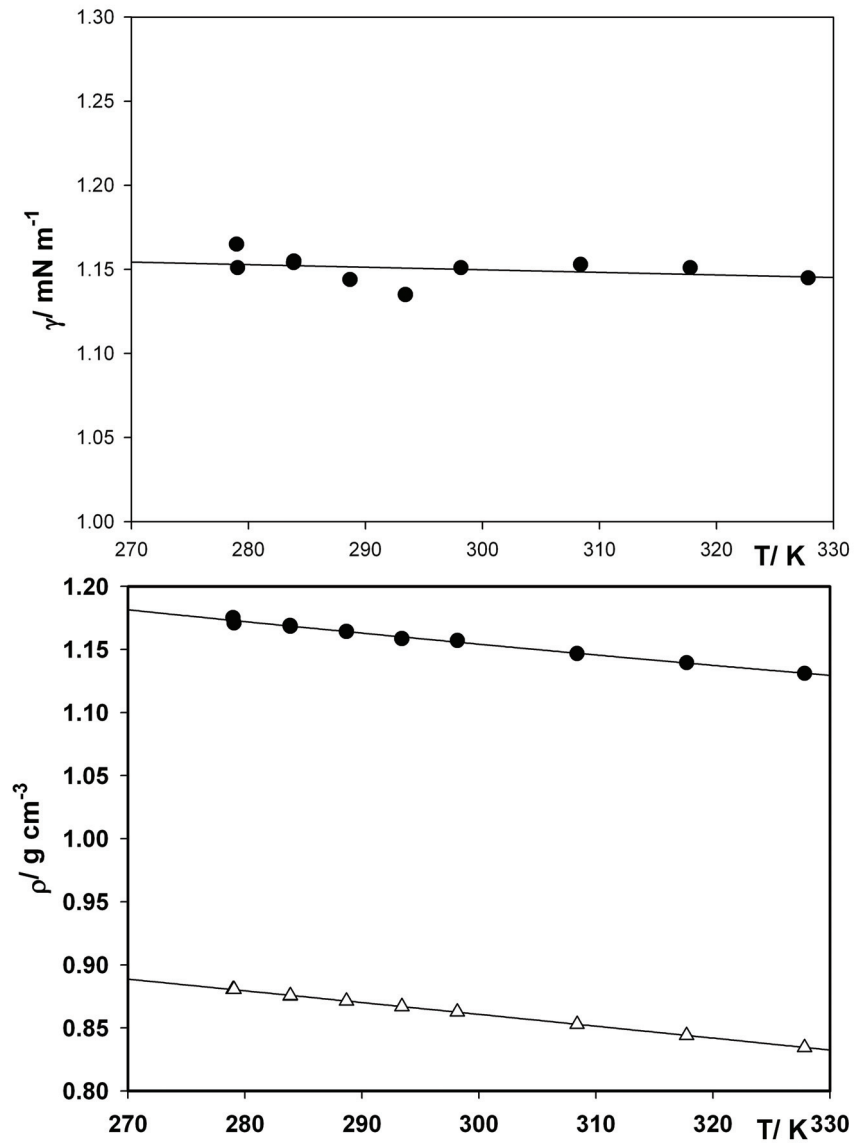


Abbildung 4.21.: Experimentell ermittelte Dichten ρ und Grenzflächenspannung γ als Funktion der Temperatur T für das flüssige Zweiphasensystem $[C_4MIM][NTf_2]/\text{Toluol}$.

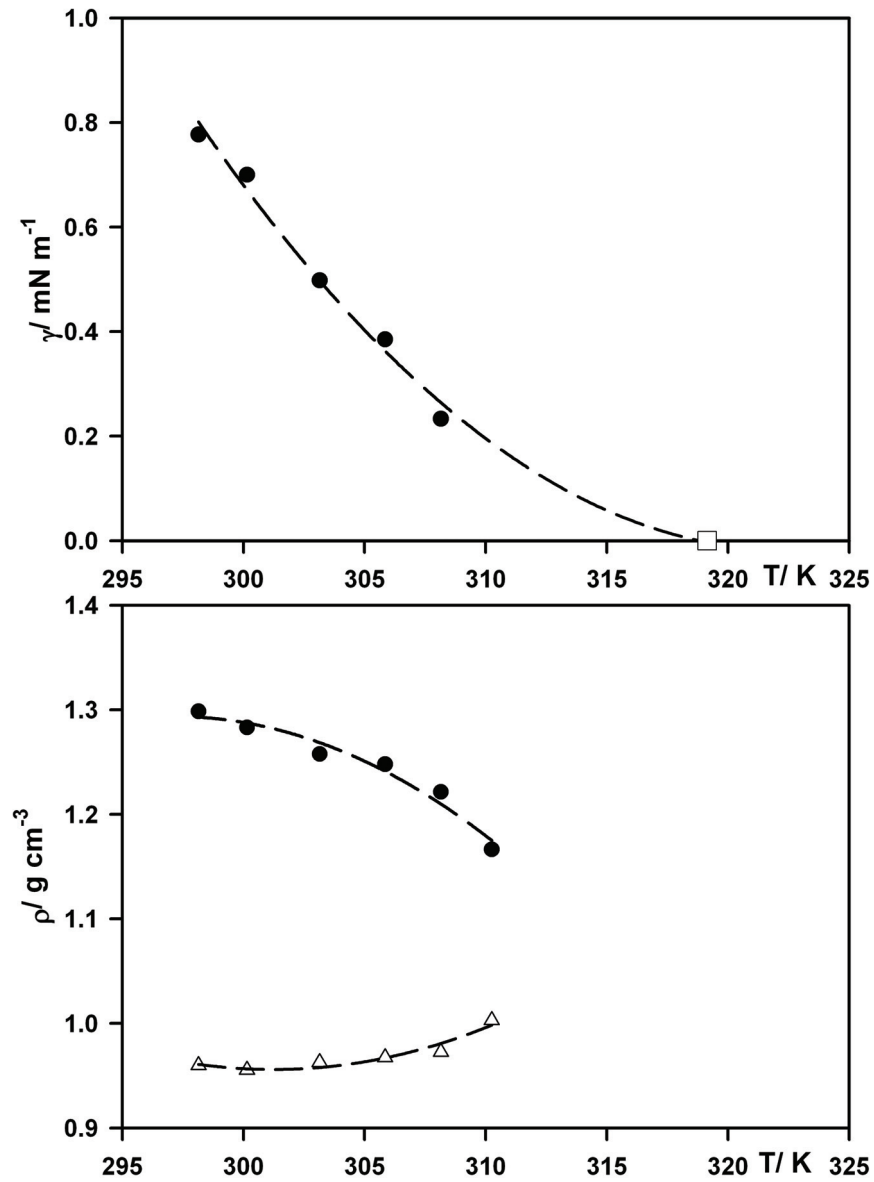


Abbildung 4.22.: Experimentell ermittelte Dichten ρ und Grenzflächenspannung γ als Funktion der Temperatur T für das flüssige Zweiphasensystem $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]/\text{Cyclohexanol}$.

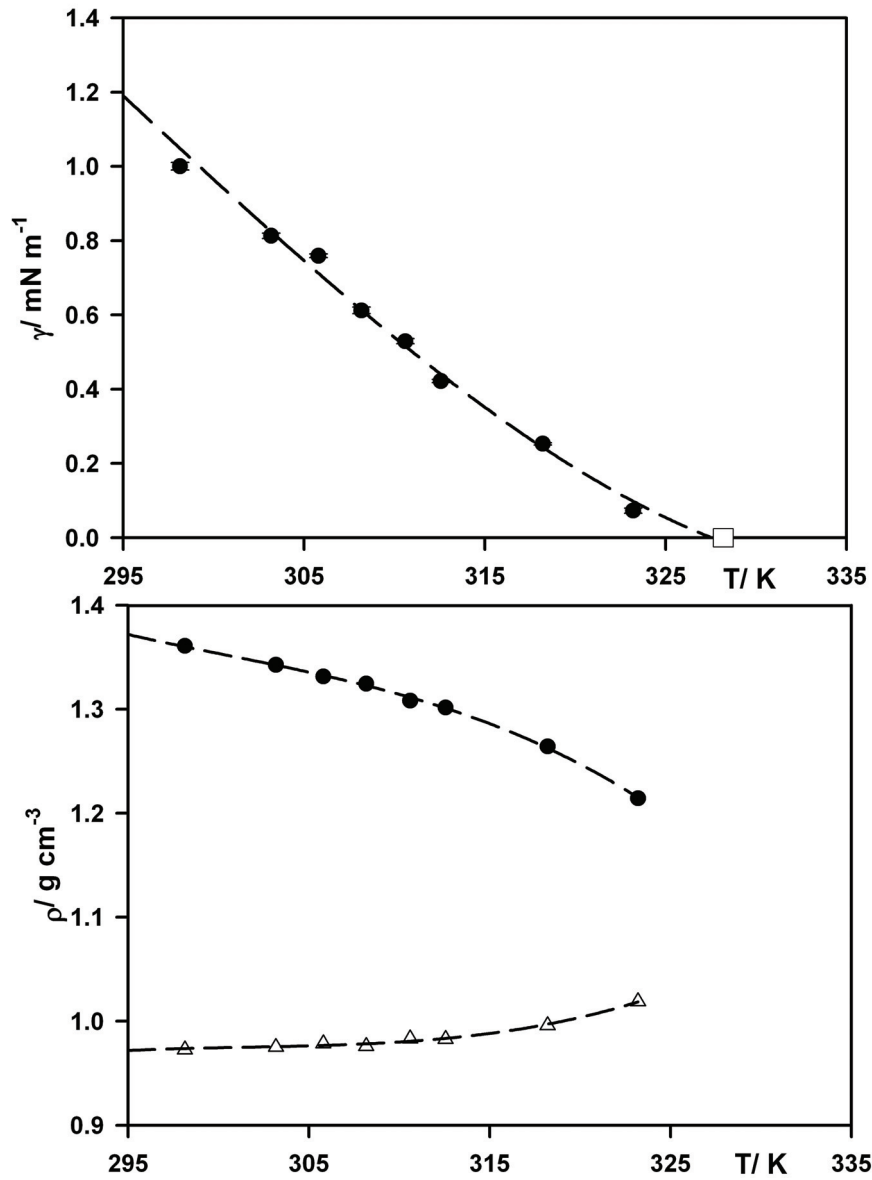


Abbildung 4.23.: Experimentell ermittelte Dichten ρ und Grenzflächenspannung γ als Funktion der Temperatur T für das flüssige Zweiphasensystem $[C_4MIM][NTf_2]/1,2\text{-Hexandiol}$.

5. Diffusion

Wenn man einen farbigen Feststoff, z.B. Kupfersulfat, in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gibt, wird sich der Feststoff langsam auflösen. Zu Beginn dieses Prozesses breitet sich die Farbe nur auf dem Boden des Becherglases aus. Wartet man etwa einen Tag, so sieht man, dass sich die Grenze zwischen farbiger und klarer Lösung immer weiter nach oben verschiebt. Dieser Vorgang geht so lange weiter, bis sich eine homogene Konzentration des Farbstoffes im ganzen Becherglas eingestellt hat. Für dieses beobachtete Phänomen ist die Diffusion verantwortlich. Die Diffusion wird durch die molekulare Bewegung der Teilchen ausgelöst, die erstmals durch Robert BROWN durch mikroskopische Beobachtung von Pollenkörpern nachgewiesen wurde [134]. Diese Bewegung ist ein sehr langsamer Prozess und tritt sowohl in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern auf. In Gasen bewegen sich die Teilchen mit einer mittleren Driftgeschwindigkeit von etwa 10 cm/min Flüssigkeiten von 0,5 cm/min und in Festkörpern von etwa 0,00001 cm/min [135]. Durch Veränderung der Temperatur wird dieser Vorgang nur gering beeinflusst. Die Diffusion ist also ein sehr langsamer Prozess und gerade daher von Bedeutung. Wenn die Diffusion der langsamste Schritt einer Sequenz ist, so ist sie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Vorgang. Bei vielen technischen Anwendungen spielt das eine große Rolle, z.B. limitiert die Diffusion die Effektivität kommerzieller chemischer Prozesse, wie z.B. Trennungs- und Extraktionsprozesse. Weiterhin ist sie der limitierende Faktor bei vielen chemischen Reaktionen und kann die Geschwindigkeit der Aufnahme von Medikamenten in den Organismus bestimmen. Das Wachstum von Organismen, die z.B. Penicillin herstellen und die Korrosion von Stahl werden ebenfalls durch die Diffusion kontrolliert.

Die Diffusion tritt also in unterschiedlicher Form auf. Daher folgt eine kurze Klärung der Begriffe:

Der Selbstdiffusionskoeffizient

Der Selbstdiffusionskoeffizient beschreibt die Bewegung der Teilchen in einem System, das nur aus einer Komponente besteht.

Der Interdiffusionskoeffizient

Der einfachste Fall für einen Interdiffusionskoeffizient liegt in einem Zweikomponenten System vor. Dabei wird der Fluss $(J_i)_R$ jeder Komponente i zu einer bestimmten Zeit t relativ zu einem Referenzpunkt R vermessen (Gleichung (5.1)). Die Diffusion ist das Ergebnis des Konzentrationsgradienten $(\partial c_i / \partial x)_t$ entlang der Flussrichtung x .

Der Diffusionskoeffizient D_{im} ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Fluss und dem Konzentrationsgradienten (1. Ficksches Gesetz).

$$-(J_i)_R = (D_{im})_R \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_t \quad i = 1, 2 \quad (5.1)$$

Wenn sich der Konzentrationsgradient mit der Zeit ändert gilt das sogenannte 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_{im})_R \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_t \right] \quad (5.2)$$

Wenn die Änderung der Konzentration im Experiment so gewählt wird, dass sich das Volumen während der Messung nicht ändert, können die beiden Flüsse $(J_i)_R$ so bestimmt werden, dass sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$D_{1m} = D_{2m} = D_{12} \quad (5.3)$$

D_{12} beschreibt den Interdiffusionskoeffizienten bei konstanter Durchtrittsebene des Flusses (Laborsystem) und bei konstantem Volumen. Wenn D_{im} nicht selbst von der Konzentration abhängt, gilt für Gleichung (5.2):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{12} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) \quad i = 1, 2 \quad (5.4)$$

Zur Bestimmung der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten existieren verschiedene Messverfahren, die in stationäre, pseudo-stationäre und instationäre Verfahren eingeteilt werden. Die stationären Methoden sind dadurch gekennzeichnet, dass hier ein Konzentrationsgradient, der zeitunabhängig ist, verfolgt wird. Zu diesen Methoden gehören, beispielsweise, polarographische Methoden, die Methode der dynamischen Lichtstreuung und die NMR-Spin-Echo-Technik. Bei den pseudo-stationären Methoden wird ein fast zeitunabhängiger Konzentrationsgradient beobachtet. Zu diesen Methoden zählen die Diaphragmazelle, die Gasblasenmethode und die Kapillarzellenmethode. Bei instationären Methoden ist der die Konzentration eine Funktion der Zeit. Hierzu zählen die Konduktometrie, die open tube Methode, die Interferometrie und die Taylor-Dispersion. Die hier kurz vorgestellten Methoden werden durch TYRELL [29], CUSSLER, [30] und WAKEHAM [31] beschrieben.

Eine Teilaufgabe dieser Arbeit ist die Bestimmung des binären Interdiffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten in Wasser. Dazu wurde eine Apparatur nach der Methode der Taylor-Dispersion aufgebaut. Sie zeichnet sich durch eine kurze Messzeit (1-2 Stunden pro Messpunkt) im Vergleich zu anderen Methoden aus, die mindestens 1-2 Tage pro Messpunkt benötigen. Weiterhin ermöglicht die Methode der Taylordispersion Messungen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich (materialbedingt: $T \leq 600 \text{ K}$, $p \leq 100 \text{ MPa}$) durchzuführen. Die Genauigkeit der Messung des

Diffusionskoeffizienten beträgt 1-2 %. Im Folgenden soll auf die Theorie der Methode, den Aufbau, das Testen der Apparatur und die Auswertung eingegangen werden und es werden erste Ergebnisse vorgestellt.

5.1. Theorie der Taylordispersion

1952 hat TAYLOR [136,137] diverse Arbeiten zur Dispersionstechnik veröffentlicht. Diese Technik basiert auf Beobachtungen von GRIFFITH [138]: Er hat einen farbigen sehr schmalen Konzentrationspeak in eine Glasröhre eingespritzt, die ein strömendes Lösungsmittel enthält, und festgestellt dass sich bei laminarer Strömung die Färbung gleichmäßig nach links und rechts vom Zentrum des wandernden Peaks verbreitert. TAYLOR hat diesen Vorgang mathematisch beschrieben und gezeigt, dass die Dispersion entlang einer Röhre durch einen virtuellen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann, der aus der Verteilung des beobachteten Konzentrationsprofils berechnet werden kann. Nach ihm wurde die Methode benannt. Später wurde die Auswertung von ARIS stark überarbeitet und verallgemeinert und erlaubt eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit einer Genauigkeit von etwa 2%. Die Taylor-Dispersionstechnik ist eine anerkannte Methode, um Diffusionskoeffizienten in Gasen [136, 139], überkritischen Fluiden [140, 141] und flüssigen Mischungen [142, 143] zu bestimmen. Ihr einfacher Aufbau aus handelsüblichen HPLC-Komponenten ist von Vorteil.

5.1.1. Grundlage des Experimentes

In einem langen Kapillarrohr strömt ein Lösungsmittel in laminarer Strömung. Das Rohr besitzt an jeder Stelle den gleichen Querschnitt. Als Kennzahl für die laminare Strömung dient die Reynoldzahl Re . Dies ist eine dimensionslose Kennzahl, die abhängig von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v , dem Kapillarradius R , der Dichte ρ des strömenden Mediums und dessen Viskosität η ist. Mit Gleichung (5.5) kann die Reynoldzahl berechnet werden. Wenn sie kleiner als 1800 ist, liegt eine laminare Strömung vor.

$$Re = 2Rv \frac{\rho}{\eta} \quad (5.5)$$

Das Experiment startet, indem die Konzentration der Komponente A in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich an der Stelle z_0 durch Einspritzen in das strömende Medium eingeführt wird (siehe Abbildung 5.1).

Die Konzentrationsverteilung an der Stelle z_0 wird durch die Deltafunktion $\delta(z_0 - z)$ in idealisierter Weise beschrieben.

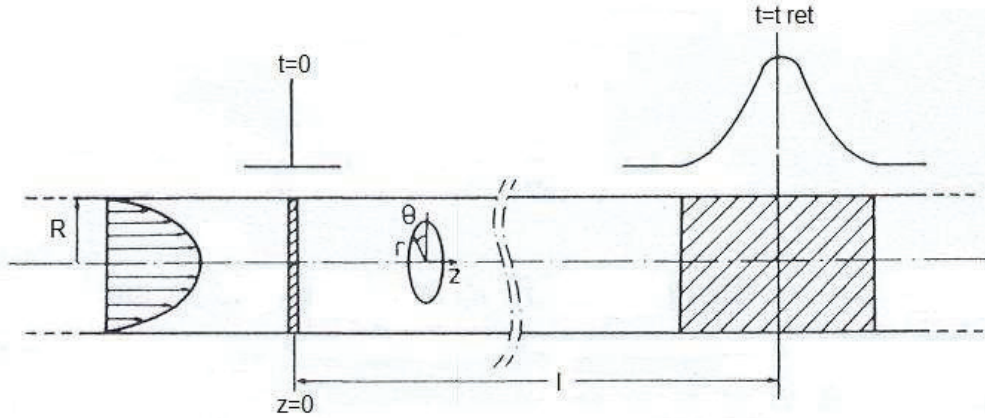


Abbildung 5.1.: Verlauf des idealen Taylor-Experimentes. [27]

Die gesamte Teilchenzahl N der Probe befindet sich dann auf einer Kreisfläche:

$$N = \int_0^R c_A \delta(z_0 - z) 2\pi r dr \quad (5.6)$$

c_A ist dabei die Differenz der Konzentration von A in der Probe und in dem strömenden Medium. Unmittelbar nach der Injektion wird die Probe durch das Geschwindigkeitsprofil des strömenden Profils (siehe Abbildung 5.2) verformt. Dadurch werden Teilchen, die sich in der Mitte des Rohres befinden, schneller transportiert als Teilchen, die sich in der Nähe der Rohrwand befinden. Teilchen, die sich direkt an der Rohrwand befinden, bleiben daran haften. Der zu Anfang scharfe Konzentrationspeak wird dadurch verschmiert. An der Oberfläche der Rohrwand ist die Geschwindigkeit also Null, während sie im Zentrum des Rohres maximal wird, da hier der Einfluss der Reibung minimal wird. Die Geschwindigkeitsverteilung $v_z(r)$ ist daher aus den NAVIER-STOKESchen Gleichungen ableitbar, dabei muss die Inkompressibilität der Flüssigkeiten beachtet werden [144]. Für $v_z(r)$ ergibt sich daher:

$$v_z(r) = v_{z,0} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (5.7)$$

Hierbei ist r der radiale Abstand, R der Rohrradius und $v_{z,0}$ die maximale Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit $v_{z,0}$ ist abhängig vom Druckgradienten zwischen den beiden Rohrende $\Delta p/l$ und dem Viskositätskoeffizienten η des strömenden Mediums gemäß:

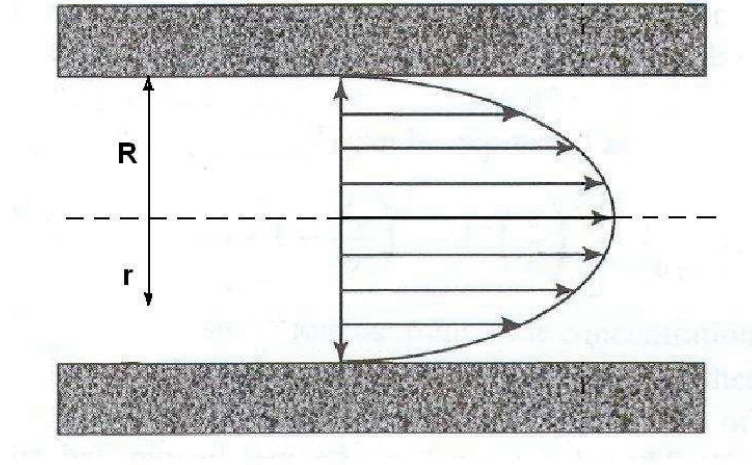


Abbildung 5.2.: Strömungsprofil einer laminaren Strömung in einem dünnen Rohr.

$$v_{z,0} = \frac{R^2 \Delta p}{4\eta l} \quad (5.8)$$

Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} wird durch das 1. Moment der Geschwindigkeitsverteilung berechnet:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^R r v_z(r) dr}{\int_0^R r dr} \quad (5.9)$$

$$= \frac{2}{R^2} \int_0^R r v_{z,0} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) dr \quad (5.10)$$

$$= \frac{2}{R^2} \left(\frac{1}{2} v_{z,0} R^2 - \frac{1}{4} v_{z,0} R^2 \right) \quad (5.11)$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2} v_{z,0} \quad (5.12)$$

Da \bar{v} experimentell sehr einfach bestimmbar ist, kann diese zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung genutzt werden:

$$v_z(r) = 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (5.13)$$

Die mittlere Geschwindigkeit wird aus der Volumengeschwindigkeit u bestimmt, für die gilt folgender Zusammenhang (das Hagen-Poiseuillesche Gesetz):

$$u = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta l} \quad (5.14)$$

Die mittlere Lineargeschwindigkeit \bar{v} ist durch Gleichung (5.15) mit der Volumengeschwindigkeit u verknüpft.

$$\bar{v} = \frac{u}{\pi R^2} \quad (5.15)$$

5.1.2. Konzentrationsverteilung in einer Rohrströmung

Betrachtet man die Injektion der Teilchen in den Volumenstrom, ist die Teilchenzahl bei diesem Vorgang durch Gleichung (5.6) gegeben. Nach einer Zeit t befinden sich alle Teilchen auf einer Fläche (Paraboloid), die durch das zylindrische Strömungsprofil geprägt ist. Betrachtet man senkrecht zur Fließrichtung das Teilstück zwischen z und $z+dz$, so befindet sich darin die Menge dN , die durch Gleichung (5.16) beschrieben wird.

$$\frac{dN}{dz} = c_A \delta(z_0 - z) 2\pi r \frac{dr}{dz} = \frac{c_A \delta(z_0 - z) \pi R^2}{2\bar{v}t} \quad (5.16)$$

Dabei wird folgender Zusammenhang für z vorausgesetzt:

$$z = 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) t \quad (5.17)$$

Somit kann eine mittlere Konzentrationsverteilung \bar{c} , die eine Funktion von t jedoch nicht von z ist, über den gesamten Rohrquerschnitt betrachtet werden.

$$\bar{c} = \frac{1}{\pi R^2} \frac{dN}{dz} = \frac{c_A \delta(z_0 - z)}{2\bar{v}t} \quad (5.18)$$

Abbildung 5.3 zeigt die Konzentrationsverteilung am Ende einer Kapillare ohne und mit Diffusion. Ohne Diffusion wird mit fortschreitender Zeit die Konzentration in der betrachteten Teilstrecke kleiner, da im Maximum der Parabel mehr Teilchen - auf Grund des Geschwindigkeitsprofils in dem Rohr - heraus transportiert werden. Das Maximum der Parabel erreicht das Rohrende $z = l$ nach der Retentionszeit t_{ret}

$$t_{ret} = \frac{l}{2\bar{v}} \quad (5.19)$$

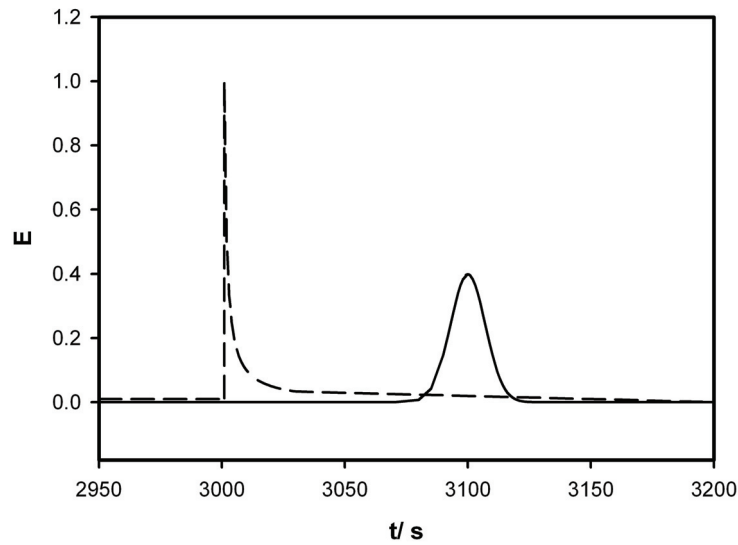


Abbildung 5.3.: Darstellung der Konzentrationsverteilung am Ende der Kapillare.
 – – – Konzentrationsverteilung ohne Diffusion
 ——— Konzentrationsverteilung mit Diffusion

mit der Konzentration c_l

$$c_l = \frac{c_A \delta(z_0 - z)}{l} \quad (5.20)$$

Stellt man Gleichung (5.20) nach $c_A \delta(z_0 - z)$ um und setzt in Gleichung (5.18) ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{c} = \frac{c_l l}{2\bar{v}t} \quad (5.21)$$

Bei der Diffusion ändert sich die erhaltene Konzentrationsverteilung. Die maximale Konzentration wird kleiner und der Wert für die Retentionszeit wird nach rechts verschoben. Diese Verschiebung wird durch die Wanderung der Teilchen entlang der durch das parabolische Strömungsprofil entstandenen Konzentrationsgradienten ausgelöst. Abbildung 5.4 zeigt die Diffusionsvorgänge sehr deutlich.

5.1.3. Kontinuitätsgleichung für binäre Gemische

Die Diffusion beschreibt einen Massenfluss. Betrachtet man ein Volumenelement, das klein und würfelförmig ist und in dem zwei Teilchensorten A und B vorkommen, so entsteht durch den Austausch der Teilchen mit der Umgebung durch die Würfel­fläche

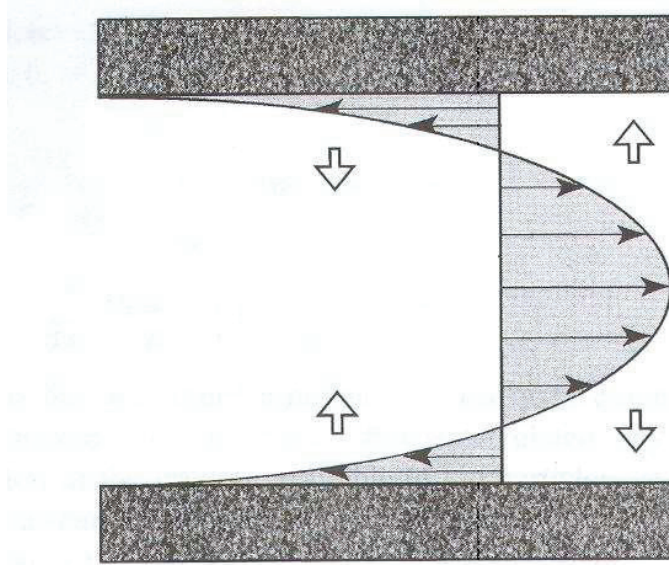


Abbildung 5.4.: Diffusionsvorgänge in einem Rohr.

Die breiten Pfeile kennzeichnen die Diffusion in radialer Richtung.

Die schmalen Pfeile kennzeichnen die axiale Diffusion.

eine zeitliche Änderung der Massendichte $\partial \varrho / \partial t$ innerhalb des Volumens. Dieses Verhalten wird durch die Kontinuitätsgleichung (5.22) beschrieben, falls keine chemischen Reaktionen zwischen den Teilchen oder keine radioaktiven Zerfallsprozesse stattfinden. Dabei beschreibt j den Massenfluss.

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\nabla j \quad (5.22)$$

Diese einfache Gleichung ist jedoch nicht geeignet, um die Konzentrationsprofile bei der binären Diffusion zu beschreiben, da bei diesem Vorgang der Massenfluss nicht nur zeit- sondern auch konzentrationsabhängig ist. Daher wird j mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetz ersetzt und für Komponente A ergibt sich der Zusammenhang:

$$\frac{\partial \varrho_A}{\partial t} = -\nabla [w_A(j_a + j_B) - \varrho D_{AB} \nabla w_A] \quad (5.23)$$

Der Massenbruch w_A der Komponente A ist durch die Massendichte ϱ_A der Teilchensorte A und durch die Gesamtteilchendichte ϱ charakterisiert:

$$w_A = \frac{\varrho_a}{\varrho} \quad (5.24)$$

Der Gesamtfluss (Gl. 5.25) der Teilchen setzt sich aus der Summe der Teilflüsse zusammen und ist gleich dem Produkt aus der mittleren Teilchengeschwindigkeit v und

der Teilchendichte ϱ .

$$j = j_a + j_B = v\varrho \quad (5.25)$$

Durch Einsetzen der Gl. (5.24) und (5.25) in Gl. (5.23) ergibt sich:

$$\frac{\partial \varrho_A}{\partial t} = -\nabla \left[v\varrho_A - \varrho D_{AB} \nabla \frac{\varrho_A}{\varrho} \right] \quad (5.26)$$

Es wird vorausgesetzt, dass sich die Gesamtdichte im betrachteten Volumenelement nicht ändert. Daher folgt:

$$\frac{\partial \varrho_A}{\partial t} = \nabla(D_{AB} \nabla \varrho_A) - \nabla(v\varrho_A) \quad (5.27)$$

Da der Diffusionskoeffizient ortsunabhängig ist und die molare Masse M_A in Gleichung (5.27) eingesetzt wird, ergibt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration c_A in einem Volumenelement bei konstanter Temperatur und Druck der allgemein gültige Ausdruck für die Dispersionsgleichung:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A - \nabla(v c_A) \quad (5.28)$$

5.1.4. Dispersionsgleichung und ihre Lösung

Die ausführliche Schreibweise von Gl. (5.28) lautet

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) - \left(v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) - c_A \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (5.29)$$

Um diese Gleichung zu lösen, wurde verschiedene Wege durch ARIS [145] und TAYLOR [136, 137] vorgeschlagen. In dieser Arbeit wird hingegen ein Lösungsansatz nach Heintz [146, 147] benutzt. Durch den experimentellen Aufbau liegt die Rohrachse in z-Richtung, daher gilt:

$$\begin{aligned} v_x &= v_y = 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial x} &= \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \end{aligned} \quad (5.30)$$

Weiterhin beträgt die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung bei gleichförmiger Strömung Null.

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (5.31)$$

Da das Experiment in einem Rohr stattfindet, ist es günstiger, die kartesischen Koordinaten (x, y, z) in zylindrische Koordinaten (r, φ, z) mit dem Radius r und dem Winkel φ umzuwandeln. Die Geschwindigkeit, die nur entlang der z -Richtung auftritt, wird dadurch eine Funktion $f(r)$. Es folgt:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c_A}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - v_z \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) \quad (5.32)$$

Da die Konzentrationsverteilung zylindersymmetrisch ist, wird der winkelabhängige Term gleich Null. Wenn zusätzlich die Geschwindigkeit v_z durch Gl.(5.31) ersetzt und der Radialterm aufgelöst wird, ergibt sich folgende Vereinfachung:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - 2\bar{v} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \left(\frac{\partial c_A}{\partial z} \right) \quad (5.33)$$

Diese Gleichung kann unter bestimmten Voraussetzungen gelöst werden. Zunächst wird Gl. (5.33) mit r multipliziert und anschließend der Grenzwert für $r \rightarrow 0$ gebildet. Die Rohrwand ist undurchdringlich, daher wird der Fluss in radialer Richtung $r = R$ ebenfalls Null. Aus diesen beiden Aussagen folgt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \\ \left(\frac{\partial c_A}{\partial r} \right)_{r=R} &= 0 \end{aligned}$$

Wie bereits dargestellt, wird die Diffusion durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen. Dabei treten bei diesem Experiment zwei Gradienten auf: einer in axialer und einer in radialer Richtung (siehe Abbildung 5.4). Der axiale Konzentrationsgradient ist parallel zur Rohrströmung gerichtet und ändert daher die Konzentrationsverteilung, die am Ende der Kapillare auftritt nicht wesentlich. Die radiale Diffusion bewirkt hingegen, dass Teilchen von den langsameren äußeren Schichten in Richtung Rohrmitte wandern und dadurch schneller transportiert werden. Die Teilchen aus der Mitte diffundieren in Richtung der Kapillarwand und werden abgebremst. Durch diese Vorgänge ändert sich das Konzentrationsprofil und das Konzentrationsmaximum erreicht später das Kapillarende als ohne Diffusion (siehe Abbildung 5.3).

Die mittlere Konzentration $\bar{c}(z, t)$ kann leicht gemessen werden und ist definiert über:

$$\bar{c}_A(z, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R r c_A(r, z, t) dr \quad (5.34)$$

Die Differenz $\Delta c_A(r, z, t)$ zwischen aktueller und mittlerer Konzentration kann durch Gleichung (5.35) ausgedrückt werden.

$$\Delta c_A(r, z, t) = c_A(r, z, t) - \bar{c}_A(z, t) \quad (5.35)$$

Durch Lösung von Gl.(5.34) und Kombination mit Gl. (5.33) ergibt sich nach Integration folgender Ausdruck:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \left(D_{AB} + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48 D_{AB}} \right) \frac{\partial^2 \bar{c}_A}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial z} \quad (5.36)$$

Um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, muss Gleichung (5.36) gelöst werden. Dazu soll im Weiteren mit K der effektive Diffusionskoeffizient bzw. Dispersionskoeffizient gemäß

$$K = D_{AB} + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48 D_{AB}} \quad (5.37)$$

bezeichnet werden.

Mit Hilfe des BERNOULLISchen Produktansatzes [148] ist Gl. (5.36) analytisch für die Anfangsbedingung

$$\bar{c}_A(z, 0) = f(\xi) \quad (5.38)$$

lösbar. Dabei ist $f(\xi)$ eine beliebige Funktion, die die mittlere Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ charakterisiert. Weiterhin muss $\bar{c}_A(z, t)$ für $z \rightarrow \pm\infty$ zu einem beliebigen Zeitpunkt Null sein. Mit diesen Bedingungen erhält man das Integral

$$\bar{c}_A(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi K t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \exp\left(-\frac{(z - \xi)^2}{4 K t}\right) d\xi \quad (5.39)$$

Mit der Delta-Funktion kann die Anfangskonzentration $\bar{c}_A(z, 0)$ durch

$$\bar{c}_A = f(\xi) = \frac{N}{\pi R^2} \delta(z_0 - z) \quad (5.40)$$

mit der Teilchenzahl N geschrieben werden. Durch Einsetzen von Gl. (5.40) in Gl. (5.39) folgt:

$$\bar{c}_A(z, t) = \frac{N}{\pi R^2 2\sqrt{\pi K t}} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{4 K t}\right) \quad (5.41)$$

bzw. bei einer der Strömungsgeschwindigkeit angepassten Bezugskoordinate ($z_0 = \bar{v}t$)

$$\bar{c}_A(z, t) = \frac{N}{\pi R^2 2\sqrt{\pi Kt}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{v}t)^2}{4Kt}\right) \quad (5.42)$$

Aus Gl. (5.42) wird

$$\bar{c}_A(l, t) = \frac{N}{\pi R^2 2\sqrt{\pi Kt}} \exp\left(-\frac{(t_{ret} - t)^2 \bar{v}^2}{4Kt}\right) \quad (5.43)$$

wenn am Ende der Kapillare an der Stelle $z = l$ die mittlere Konzentration über den Kapillarquerschnitt mit einem Detektor gemessen wird. Dabei ist t_{ret} die Retentionszeit, die hier über $t_{ret} = l/\bar{v}$ definiert ist. Diese Konzentrationsverteilung $\bar{c}_A(l, t)$ ähnelt stark einer Verteilungsfunktion nach GAUSS [149].

$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t_{ret} - t)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.44)$$

Dabei kennzeichnet σ die bekannte Varianz der Fehlerfunktion nach GAUSS. Der Unterschied zu Gl. (5.42) liegt darin, dass die Varianz σ in Gl. (5.42) zeitabhängig ist. Dadurch wird die Funktion im Vergleich zur Gaussverteilung verzerrt.

5.1.5. Gültigkeit des Experimentes

Damit der experimentelle Aufbau gut mit der Theorie überein stimmt, haben Alizadeh et al. [27], basierend auf der Analyse von Aris et al. [145] bestimmte Bedingungen erstellt. Diese Bedingungen müssen erfüllt sein, damit die Apparatur in Übereinstimmung mit der mathematischen Theorie genutzt werden kann. In der Kapillare muss ein laminarer Fluß herrschen, was durch folgende Bedingung überprüft wird:

$$Re \leq 1800 \quad (5.45)$$

Um Effekte, die durch die Aufwicklung der Kapillare auf einen zylindrischen Block mit dem Radius R_{zyl} hervorgerufen werden, vernachlässigen zu können, muss

$$De^2 Sc \leq 20 \quad (5.46)$$

$$\omega \geq 100 \quad (5.47)$$

gegeben sein. Dabei ist $Sc = \eta/(\varrho D_{12})$ die Schmidtzahl, $De = Re\omega^{-1/2}$ die Deanzahl, Re die Reynoldzahl (Gl. (5.5)) und $\omega = R_{zyl}/R$.

Weitere zusätzliche Beschränkungen sind:

$$\frac{D_{12}\bar{t}}{R^2} \geq 10 \quad (5.48)$$

$$\frac{R\bar{v}}{D_{12}} > 700 \quad (5.49)$$

$$\frac{2\bar{v}R^2}{48D_{12}L} < 5 \cdot 10^{-4} \quad (5.50)$$

Bei Aufbau und Betrieb der in dieser Arbeit eingesetzten Apparatur wurde darauf geachtet, dass alle Bedingungen nach den Gleichungen (5.45–5.50) erfüllt sind. Die experimentell ermittelten Grenzwerte sind bei 298 K und einem Fluss des strömenden Mediums von 0,050 ml/min mindestens eine Zehnerpotenz von den geforderten Bedingungen entfernt (siehe Tabelle C.1.).

5.2. Apparativer Aufbau

Durch die theoretische Beschreibung des idealen Experimentes ergibt sich ein einfacher Aufbau der Apparatur. An Hand der Abbildung 5.5 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

Eine Hubkolbenpumpe (Model 260D Isco) pumpt aus einem Lösungsmittelreservoir das Lösungsmittel kontinuierlich durch das Kapillarrohr. Das Lösungsmittel wird vorher durch Erhitzen unter Rückfluss oder Ultraschall entgast. Von der Pumpe erreicht das Laufmittel ein Six-Port Injektionsventil (Modell 7725i, Fa. Rheodyne) mit einer Probenschleife von 20 μ l. Die Probenschleife wird durch eine 100 μ l-Spritze gefüllt, so dass die Schleife ausreichend gespült wird. Die vom Ventil zum Detektor verlaufende Kapillare ist eine handelsübliche Edelstahlkapillare mit einem Außendurchmesser von 1/16“. Die Kapillare und das Injektionsventil sowie die Pumpe werden durch zwei Thermostaten (Lauda RP1845 und E206) temperiert. Für das ideale Experiment ist eine gerade Kapillare vorgesehen, jedoch ist dieser Aufbau auf Grund der tatsächlichen Länge der Kapillare von 72,18 m nicht praktikabel. Daher wurde die Kapillare auf eine speziell angefertigte runde Halterung mit einem Durchmesser von 0,4 m gebracht (siehe Abbildung 5.6). Diese Halterung ist ähnlich wie die für Kapillaren in der Gaschromatographie. Sie ist ebenfalls aus Edelstahl zur Vermeidung von Korrosionsprozessen und damit sich das Material mit Temperaturveränderung identisch verhält. Dies ist ein deutlicher Vorteil zu einer früher in der Arbeitsgruppe aufgebauten Apparatur [150, 151]. Durch diesen Aufbau kann die Kapillare gut vom temperierenden Medium umspült werden, so dass eine stabile Temperatur erreicht werden kann. Um die Temperierung noch zu verbessern, wurde in das ganze System noch ein Wärmepuffer eingebracht, der aus einem zylindrischen, hohlen Edelstahlgefäß besteht, das mit

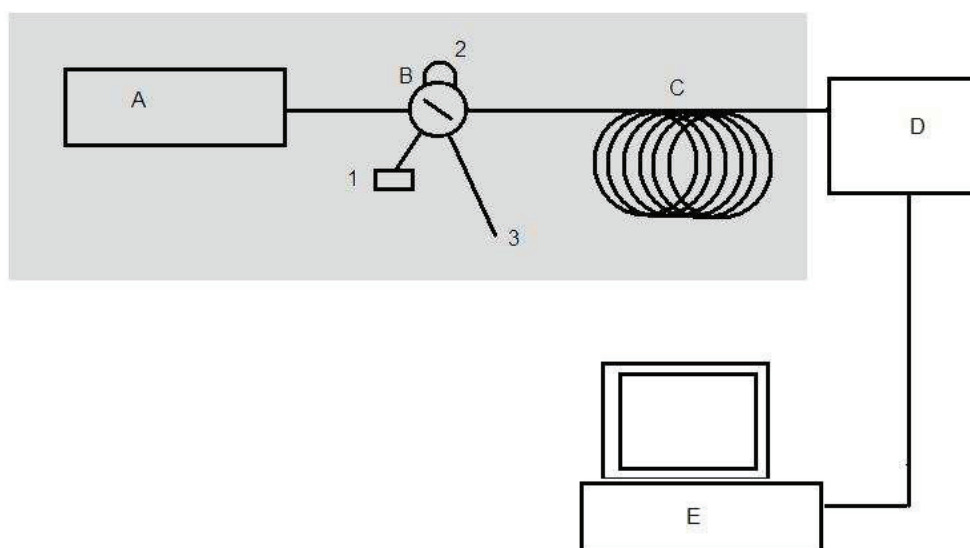


Abbildung 5.5.: Schematischer Aufbau der Taylor-Dispersionsapparatur.

A – Kolbenpumpe mit Trägerlösung, B – 6-Wege-Ventil (1 – Probeneinspritzung, 2 – Probenschleife, 3 – Abfall),
 C – Kapillare, D – Detektor, E – Computer,
 (grau kennzeichnet die temperierten Elemente der Apparatur)

Wasser gefüllt wurde. Am Ende der Kapillare befindet sich ein UV-Detektor (Lambda 1010, Fa. BISCHOFF). Das Messsignal des Detektors wird mittels PC über eine RS232-Verbindung aufgezeichnet und zur späteren Auswertung abgespeichert. Es wurde für diesen Aufbau eine Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von $0,25 \pm 0,05$ mm gewählt. Für unsere Messung ist das jedoch zu ungenau, so dass Experimente zur Bestimmung des Innendurchmessers der Kapillare durchgeführt wurden.

Bestimmung des effektiven Radius

Wie bereits durch R. Niesner beschrieben [147], existieren unterschiedliche Möglichkeiten zur Bestimmung des Innendurchmessers. Am einfachsten ist die Bestimmung des Durchmessers durch die Verwendung eines Komparators [152]. Diese Methode eignet sich vor allem für Glaskapillaren. Für Edelstahlkapillaren ist sie ungeeignet.

Für die Bestimmung des Innendurchmessers können außerdem Proben aus der Kapillare herausgeschnitten werden und dann mittels eines Mikroskops vermessen werden. Jedoch ist diese Methode nur bedingt einsetzbar [147], da man nur kleine Bruchstücke untersuchen kann. Da die Kapillare durch ein mechanisches Verfahren gefertigt wird, kann mit dieser Methode ebenfalls keine Aussage über den effektiven Durchmesser

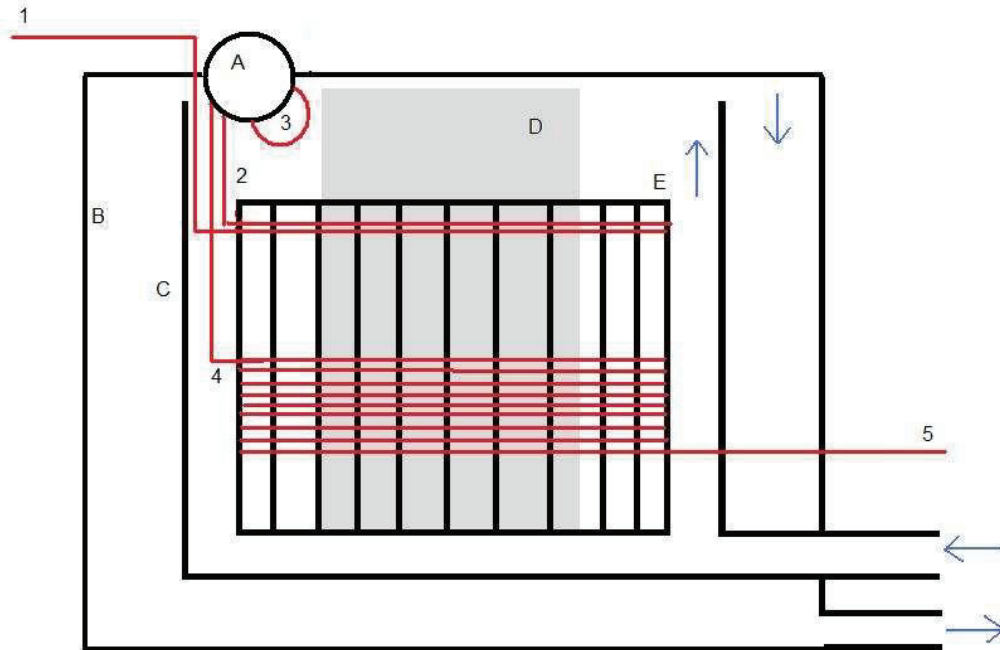


Abbildung 5.6.: Aufwicklung und Temperierung der Kapillare.

Kapillare: 1 – Trägerstrom von der Pumpe, 2 – Vortemperierung des Trägerstroms, 3 – Probenschleife, 4 – Kapillare zur Messung, 5 – Strom zum Detektor

Temperierung: A – Ventil, B – Außenmantel, C – Innenmantel, D – Wärmepuffer, E – Halterung der Kapillare
Die blauen Pfeile kennzeichnen den Weg der Thermostatenflüssigkeit.

gemacht werden.

Zur Ermittlung des Durchmessers wurde daher ein Experiment unter Nutzung des HAGEN-POISEUILLESchen Gesetzes (Gl. (5.14)) durchgeführt.

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta l}$$

Zur Durchführung des Experimentes wurde bidestilliertes Wasser genutzt, da für Wasser sehr genaue Dichte- und Viskositätsdaten als Funktion der Temperatur zugänglich sind. Diese Daten sind durch die IAPWS [153] beschrieben. Das Wasser wurde frisch zur Durchführung des Experimentes destilliert und anschließend für eine Stunde unter Rückfluss entgast, und dann in die Pumpe gefüllt, wobei darauf geachtet werden musste, dass sich keine Luftblasen in die Pumpe ziehen. Gegebenenfalls noch in der Pumpe befindliche Luft musste erst noch im Lösungsmittel gelöst und dieses dann

ausgetauscht werden. Danach wurde die Pumpe angestellt und während der Messung nicht ausgestellt, da zuverlässige Durchflussraten erst nach einer Einlaufzeit von ca. 1 Stunde gewährleistet werden können. Durch die Ausführung der Pumpe ist es möglich eine genaue Durchflussrate von $\leq \pm 0.001$ ml/min einzustellen (siehe Kap. 6.1). Gleichzeitig kann an der Pumpe direkt der Druck, der aufgebaut wird auf ± 5 kPa abgelesen werden. Der Luftdruck wurde mit Hilfe eines einfachen Manometers aufgenommen. Die Messungen bei 298 K und einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,050 ml/min ergaben einen effektiven Radius von $137,3 \mu\text{m} \pm 1,4 \mu\text{m}$.

Da verschiedene Experimente zur Durchflussgeschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit durchgeführt werden sollten, wurde das Experiment bei verschiedenen Temperaturen und Durchflussgeschwindigkeiten wiederholt. An Hand der Daten aus Tabelle 5.1 ist ersichtlich, dass sich der effektive Radius der Kapillare je nach Temperatur und Durchflussgeschwindigkeit etwas verändert. Bei steigender Temperatur wird der effektive Radius kleiner. Das ist auch zu erwarten, da sich das zylinderförmige Kapillarrohr nicht nur in die Länge ausdehnt, sondern sich ebenfalls der Abstand zwischen dem äußeren und inneren Radius mit der Temperatur verändert. Das führt zu einem kleineren Innenradius und größeren Außenradius. Bei größerer Durchflussgeschwindigkeit wird der Radius ebenfalls größer. Dieses Verhalten ist auf veränderte Strömungsverhältnisse zurückzuführen.

Tabelle 5.1.: Bestimmung des effektiven Radius der Kapillare.

T/ K	$\Delta V/\Delta t$	r_{eff}/m
298	0,05	$1,373\text{E-}04 \pm 1,37\text{E-}06$
	0,10	$1,345\text{E-}04 \pm 5,44\text{E-}07$
	0,20	$1,314\text{E-}04 \pm 7,63\text{E-}07$
313	0,05	$1,331\text{E-}04 \pm 9,12\text{E-}04$
	0,10	$1,296\text{E-}04 \pm 2,49\text{E-}07$
	0,20	$1,284\text{E-}04 \pm 1,44\text{E-}07$
333	0,05	$1,254\text{E-}04 \pm 1,00\text{E-}06$
	0,10	$1,241\text{E-}04 \pm 7,17\text{E-}07$
	0,20	$1,242\text{E-}04 \pm 6,32\text{E-}07$

Diese ermittelte Temperaturabhängigkeit des effektiven Radius der Kapillare muss bei der Auswertung der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen berücksichtigt werden.

5.3. Durchführung der Messung

Für alle Messungen wurde in dieser Arbeit Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Um das Auftreten von kleinen Luftblasen in der Kapillare oder im Detektor zu verhindern,

wurde das Wasser vorher eine Stunde durch Rückfluss entgast. Bei der Befüllung der Pumpe muss darauf geachtet werden, dass bei diesem Vorgang keine Luft in die Pumpe gelangt und die in der Pumpe vorhandenen Luft durch Lösen und Austauschen des Lösungsmittels entfernt wird. Anschließend muss die Pumpe eine Stunde bei gleichbleibender Geschwindigkeit betrieben werden. Die zur Messung hergestellten Proben wurden im Ultraschallbad für ca. 20 min entgast. Zu Beginn einer Messung wird überprüft, ob und bei welcher Wellenlänge die untersuchten Substanzen im UV-Spektrum beobachtet werden können. Danach erfolgte bei der ermittelten Wellenlänge die Überprüfung des Ausgangssignals des Detektors hinsichtlich einer linearen Abhängigkeit zwischen Signal des Detektors und Konzentration des gelösten Stoffes mit Hilfe des LAMBER-BEERSchen Gesetzes. Zur Messung wird die Probenschleife mit Hilfe einer Mikroliterspritze mehrfach gespült und vollständig gefüllt. Dann wird das Injektionsventil betätigt, wobei es keinen Druckabfall bzw. keine Flussunterbrechung durch die Konstruktion des Ventils gibt. Das Volumen der Probenschleife entspricht etwa einer Länge von 0,28 m in der Kapillare und ist daher im Vergleich zur Peakbreite am Ende der Kapillare (4,75 m) als nahezu nadelförmig anzusehen. Die Veränderung des Peaks während der Messung ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Am Ende der Kapillare nimmt der Detektor das Signal als Funktion der Zeit auf. Für jeden Messpunkt wurde die Messung 6-7 mal durchgeführt.

5.4. Auswertung des Experimentes

Zur Auswertung des Experimentes gibt es etwas unterschiedliche Verfahren. Eine Methode wertet die gemessene Konzentrationsverteilung direkt mit Gl. (5.42) aus. Dabei wird durch Umformung von Gl. (5.42) und Gl. (5.37) und Einsetzen der Beziehung (5.51) für die Peakhöhe h

$$h = \frac{N}{\pi R^2} \sqrt{\frac{48 D_{AB} t_{ret}}{\pi R^2 L^2}} \quad (5.51)$$

folgender Zusammenhang erhalten:

$$c_A(L, t) = h \sqrt{\frac{t_{ret}}{t}} \exp \left[-\frac{12 D_{AB}}{t R^2} (t_{ret} - t)^2 \right] \quad (5.52)$$

L ist die Länge der Kapillare. Da die Grundlinie nicht immer exakt bei Null liegt (Einführung eine Korrekturparameters A) und sich auch leicht verschieben kann (Einführung eines Korrekturparameters B), wird an das reale Experiment folgende Funktion angepasst:

$$y = A + Bt + h \sqrt{\frac{t_{ret}}{t}} \exp \left[-\frac{C}{t} (t_{ret} - t)^2 \right] \quad (5.53)$$

Eine zweite Methode zur Auswertung umfasst alle analytischen und graphischen Tech-

niken, um die gemessene Konzentrationsverteilung direkt als Gaussfunktion durch Anpassung auszuwerten. Der gesuchte Diffusionskoeffizient lässt sich dann direkt aus der Varianz berechnen, die durch Gleichung (5.44) bestimmt werden kann, da die Varianz folgendermaßen mit dem Diffusionskoeffizienten verbunden ist:

$$\sigma^2 = \frac{R^2 t_{ret}}{24 D_{AB}} \quad (5.54)$$

Diese Methode ist jedoch grundsätzlich fehlerbehaftet, da die Konzentrationsverteilung durch den präexponentiellen Faktor verzerrt ist. Eine wesentliche Verbesserung soll daher mit Hilfe einer dritten Methode der EDGEWORTH-CRAMER-Anpassung [154–156] erreicht werden.

$$p(t) = \frac{A}{\sigma} \left[f(t) - \frac{s}{3!} f^{(3)}(t) + \frac{e}{4!} f^{(4)}(t) - \frac{q}{5!} f^{(5)}(t) + \dots \right] \quad (5.55)$$

Die Parameter s , e und q enthalten jeweils das 3., 4., und 5. Moment der Verteilungsfunktion, werden jedoch nur zur Anpassung der Messwerte, nicht aber für die Berechnung von D_{AB} berücksichtigt.

Die gemessenen Konzentrationsverteilungen wurden mit der ersten und der dritten Methode ausgewertet. Die Auswertung erfolgt in allen Fällen durch die nichtlineare Anpassung aller unbekannten Parameter an die Messwerte mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [157, 158]. Die Anpassung wurde mit dem Programm ORIGIN7.0 der Firma Microcal durchgeführt.

Wird die erste Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen, so berechnet sich der Diffusionskoeffizient durch Umstellen der Gl. (5.37) nach folgendem Ausdruck:

$$D_{AB} = \frac{K}{2} - \sqrt{\frac{K^2}{4} - \frac{\bar{v}^2 R^2}{48}} \quad (5.56)$$

Hier ist nur die Lösung mit negativem Vorzeichen sinnvoll. Da der Dispersionskoeffizient K ca. 10000 mal größer als der Diffusionskoeffizient ist, wird die Differenz unter dem Wurzelausdruck durch die fünfte Kommastelle bestimmt. Da die Unsicherheit für K 1% beträgt und somit die Streuung innerhalb einer Messreihe sehr groß ist, ist es vorteilhaft K in guter Näherung durch Gl. (5.57) zu bestimmen.

$$K \approx \frac{\bar{v}^2 R^2}{48 D_{AB}} \quad (5.57)$$

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Aufwicklung der Kapillare eine Peakverbreiterung verursacht [159].

$$K = D_{AB} + \frac{\bar{v}^2 R^2}{48 D_{AB}} (1 - 18,43 \kappa^2) \quad (5.58)$$

Der Wert κ lässt sich durch folgenden Zusammenhang darstellen:

$$\kappa = \frac{\bar{v}^2 R^3 \varrho}{525 D_{AB} R_c \eta} \quad (5.59)$$

Der Wert ist also positiv und kleiner 1. Der korrigierte Dispersionskoeffizient ist somit kleiner und die Korrektur des Diffusionskoeffizienten erfolgt durch:

$$D_{AB,korr} = \frac{D_{AB}}{1 - 18,43\kappa^2} \quad (5.60)$$

Die Auswertung nach der zweiten Methode wurde nicht vorgenommen, da die Anpassung schon sichtbar von den Messwerten abweicht.

Bei der Anpassung entsprechend der dritten Methode müssen Korrekturen der Varianz und der Retentionszeit entsprechend ALIZADEH et. al. [27] durchgeführt werden, da durch das endliche Detektor- und Probenvolumen und das Verbindungsstück zwischen Kapillare und Detektorküvette die Form des gemessenen Peaks beeinflusst wird. Aus der Varianz σ^2 ist der Diffusionskoeffizient hier gegeben durch:

$$\sigma^2 = \frac{R^2 t_{ret}}{24 D_{AB}} \quad (5.61)$$

Die Korrekturen ergeben sich durch folgende Beiträge:

1. endliches Injektorvolumen V_I

$$dt_{ret} = -\frac{V_I}{2\pi R^2 \bar{v}} \quad (5.62)$$

$$d\sigma^2 = -\frac{1}{12} \left(\frac{V_I}{\pi R^2 \bar{v}} \right)^2 \quad (5.63)$$

2. endliches Detektorvolumen V_D

$$dt_{ret} = -\frac{V_D}{2\pi R^2 \bar{v}} \quad (5.64)$$

$$d\sigma^2 = -\left[\frac{V_D}{48\pi \bar{v} D_{AB}} + \frac{1}{12} \left(\frac{V_D}{\pi R^2 \bar{v}} \right)^2 \right] \quad (5.65)$$

3. Verbindungsstück mit der Länge L_V und dem Radius R_V

$$dt_{ret} = \frac{L_V}{\bar{v}} \left(\frac{R_V}{R} \right)^2 + \frac{R^2}{48D_{AB}} \left[1 + \left(\frac{R_V}{R} \right)^2 \right] \quad (5.66)$$

$$d\sigma^2 = \frac{L_V R_V^2}{24\bar{v}D_{AB}} + \frac{R_V^2 R^2}{48^2 D_{AB}} \left[2 + 3 \left(\frac{R_V}{R} \right)^2 \right] \quad (5.67)$$

Damit ergibt sich für die Retentionszeit und die Varianz:

$$t_{ret}(id) = \bar{t}_{id} = t_{ret,exp} + \sum_i \delta t_{ret,i} \quad (5.68)$$

$$\sigma_{id}^2 = \sigma_{exp}^2 + \sum_i \delta \sigma_i^2 \quad (5.69)$$

Mit diesen Korrekturen erhält man nach [27] folgende Arbeitsgleichung (5.70) zur Bestimmung des korrigierten Diffusionskoeffizienten:

$$D_{AB} = \frac{R^2}{24\bar{t}_{id}} \left\{ \frac{[1 + 4\sigma_{id}^2/\bar{t}_{id}^2]^{1/2} + 3}{([1 + 4\sigma_{id}^2/\bar{t}_{id}^2]^{1/2} + 2(\sigma_{id}^2/\bar{t}_{id}^2) - 1)} \right\} \times \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1 - \delta_a)^{1/2} \right\} \quad (5.70)$$

dabei beträgt

$$\delta_a = (768)^2 K' \zeta_0 \quad (5.71)$$

mit $K' = 2,1707 \dots \times 10^{-5}$ und

$$\zeta_0 = \frac{2\sigma_{id}^2 - \bar{t}_{id}^2 + (\bar{t}_{id}^4 + 4\bar{t}_{id}^2 \sigma_{id}^2)^{1/2}}{(8\bar{t}_{id}^2 - 4\sigma_{id}^2)} \quad (5.72)$$

6. Ergebnisse der Diffusionsmessungen

6.1. Test der Apparatur

Nach dem Aufbau der Apparatur wurden die wichtigsten Parameter der Apparatur getestet: die Temperatur, der Fluss, der effektive Radius der Kapillare, die Reproduzierbarkeit der Messung und die Messwertaufnahme.

Die Temperatur

Um stabile reproduzierbare Messungen zu erhalten, ist es wichtig, dass die Apparatur bei einer konstanten Temperatur betrieben wird. Zur Messung muss daher in der gesamten Apparatur ein Temperaturgleichgewicht herrschen. Da das System mit etwa 60 Litern Wasser temperiert wird, wurde die Zeit, die zum Aufheizen bzw. Abkühlen des Systems nötig ist, bestimmt. Es zeigte sich, dass bei kleinen Temperaturunterschieden $\Delta T \leq 5 \text{ K}$ eine Zeit von mindestens 2 Stunden, bei größeren Temperaturunterschieden von 4 Stunden abgewartet werden muss, bis die Temperatur im System konstant bleibt. In einem Langzeittest wurde die Stabilität der Temperatur über 48 Stunden bestimmt. Es zeigte sich, dass die Temperatur nach Erreichen der eingestellten Temperatur über den gesamten Zeitraum auf $\pm 0,2 \text{ K}$ konstant bleibt. Damit ist ein gutes Temperaturgleichgewicht erreicht. Auf Grund der langen Zeit zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes arbeitet die Apparatur im Dauerbetrieb und die Temperatur wird regelmäßig jede Stunde überprüft.

Der Fluss

Die Stabilität des Durchflusses muss ebenfalls gewährleistet werden. Da die Pumpe entweder über eine konstante Flussrate oder eine konstante Druckdifferenz gesteuert werden kann, wurden diese beiden Parameter zuerst überprüft. Dazu wurde die Pumpe mit entgastem, bidestillierten Wasser gefüllt und anschließend in Betrieb gesetzt. Das Wasser wurde durch die Apparatur in ein verschlossenes Gefäß gepumpt und jeweils nach 15 Minuten mit einer Analysenwaage auf $\pm 0,0001 \text{ g}$ abgewogen. Anschließend wurde über die Dichte, die Flussrate bestimmt:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \left(\frac{m}{\rho} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Delta t} \right) \quad (6.1)$$

Bei diesem Test stellte sich heraus, dass die Pumpe mindestens eine Stunde in Betrieb sein muss, um einen konstanten Fluss zu erhalten. Erst nach dieser Einlaufzeit stimmt der eingestellte und mit dem ermittelten Fluss überein. Weiterhin zeigte sich, dass

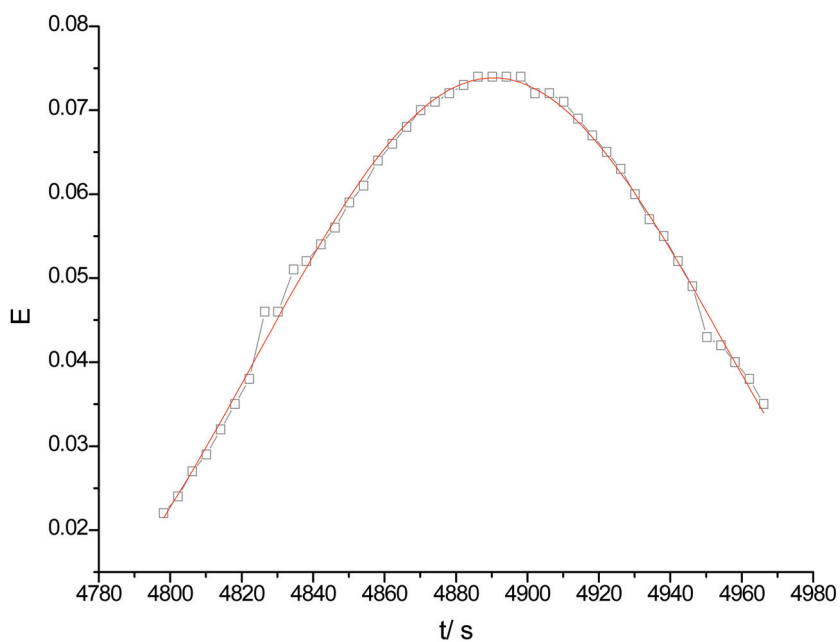


Abbildung 6.1.: Dispersionskurve von Harnstoff in Wasser. Aufnahme bei 298 K, $c=0.015 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, Abfrageintervall des Detektors: 4 Sekunden
 \square Experiment, — Fit nach Gl. (5.53)

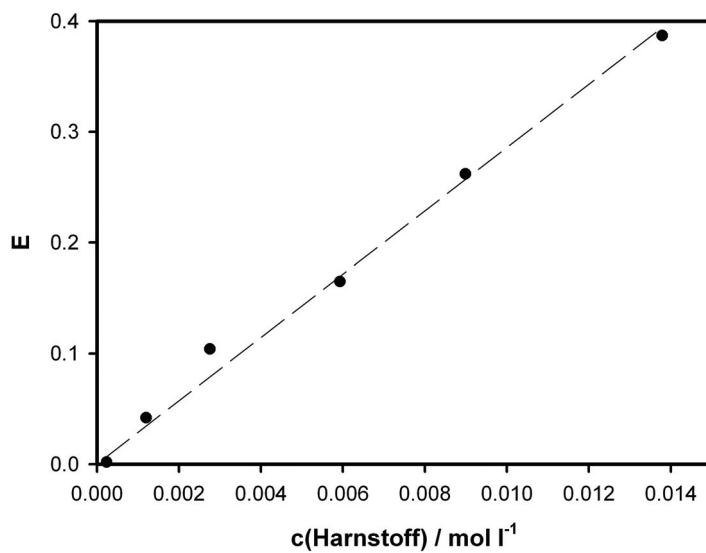


Abbildung 6.2.: Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Harnstoff in Wasser bei 298 K.

Tabelle 6.1.: Überprüfung der Durchflussgeschwindigkeit der Pumpe.

Pumpe läuft weniger als 1 h

T/ K	$(\frac{\Delta V}{\Delta t})_{Soll}/$ ml/min	$(\frac{\Delta V}{\Delta t})_{Ist}/$ ml/min	rel. Fehler/ %
298	0,050	0,0483	3,45
298	0,100	0,0980	2,23
298	0,200	0,1944	2,78
333	0,050	0,0492	1,60
333	0,100	0,0985	1,53
333	0,200	0,1972	1,41

Pumpe läuft mindestens 1 h

T/ K	$(\frac{\Delta V}{\Delta t})_{Soll}/$ ml/min	$(\frac{\Delta V}{\Delta t})_{Ist}/$ ml/min	rel. Fehler/ %
298	0,050	0,0498	0,32
298	0,100	0,0999	0,08
298	0,200	0,1999	0,05
333	0,050	0,0499	0,29
333	0,100	0,1000	0,03
333	0,200	0,2003	0,17

die Einstellung der Flussrate über eine konstante Druckdifferenz nicht nutzbar ist, da die Flussraten $\Delta V/\Delta t$ dabei zu sehr schwanken. Die Überprüfung der Flussraten (bei Betrieb der Pumpe durch einen konstanten Fluss) und die jeweiligen Abweichungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Flussrate erst nach einer Stunde konstant ist.

In einem weiteren Test wurde die optimale Durchflussgeschwindigkeit für das Taylor-Experiment ermittelt, indem bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten immer die gleiche Konzentration von Harnstoff in Wasser eingespritzt wurde. Anschließend wurde die erhaltene Konzentrationsverteilung im Detail angeschaut. Es zeigte sich, dass eine Durchflussgeschwindigkeit von 0,05 ml/min eine optimale Peakform ergibt. Bei höheren Durchflussgeschwindigkeiten kommt es zu Sprüngen in der Messwertaufnahme, da die Geschwindigkeit zu hoch ist. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich ein weiteres Problem in der Messwertaufnahme. Trotz guter Datenübertragung zeigten die Messkurven mehrere gleiche Messwerte nacheinander und am Scheitelpunkt der Konzentrationsverteilung eine verzerrte Messkurve. Das heißt: Der Detektor reagiert zu langsam. Daher wurde von einer sekundengenauen Abfrage des Gerätes abgesehen und es wurde auf ein 4-sekundliches Abfrageintervall umgestellt. In Abbildung 6.1 ist ein beispielhafter Dispersionspeak von Harnstoff in Wasser bei $T=298$ K und einem Abfrageintervall von 4 Sekunden zu sehen.

Reproduzierbarkeit der Messung

Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeit der Peaks wurde ebenfalls mit Hilfe des Systems Harnstoff in Wasser überprüft. Dazu wurde eine Konzentration von $0,015 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ von Harnstoff gewählt. Es stellte sich heraus, dass die Probenschleife mit der zu untersuchenden Probe mindestens drei mal mit $100 \mu\text{l}$ gespült werden muss, um identische Peaks zu erhalten. Dabei muss darauf geachtet werden, dass bei diesem Einspritzvorgang keine Luftblasen in die Kapillare gelangen, da diese die Messergebnisse deutlich beeinflussen. Da eine Einzelmessung fast zwei Stunden dauert, wurde überprüft, ob eine schnellere Messung durch Einspritzen nach einer bestimmten Zeit möglich ist. Dazu wurde nach einer Einspritzung zuerst 10, dann 20 und 30 Minuten gewartet, um eine neue Probe einzuspritzen. Dabei stellte sich heraus, dass es bei einer Pause von nur 10 Minuten zu einer Vermischung der beiden aufeinander folgenden Peaks kommt. Bei 20 und 30 Minuten war das jedoch nicht mehr der Fall, so dass es möglich ist, die Messung etwas effizienter zu gestalten, indem alle 30 Minuten ein Peak eingespritzt werden kann. Die Gesamtretentionszeit ist reproduzierbar mit einer Genauigkeit von 4876 ± 12 Sekunden ($= \pm 0,3 \%$), das jeweilige Peakmaximum mit einer Extinktion von $0,073 \pm 0,001$ ($= \pm 1,4 \%$).

Der Radius der Kapillare

Um zu überprüfen, ob mit dem ermittelten Radius zuverlässige Messungen durchgeführt werden können, wurde an Hand des Testsystems Harnstoff in Wasser die Apparatur überprüft. Dieses System wurde ausgesucht, da es häufig für die Kalibrierung von Apparaturen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten genutzt wird und mehrere Literaturwerte [160, 161] bei 298 K zum Vergleich vorliegen, die mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wurden. Außerdem wurde dieses System bereits für die Kalibrierung einer Vorgängerapparatur genutzt [150, 151]. Vor dem Start der Messung wurde überprüft, bei welcher Wellenlänge gemessen werden muss und ob das Detektorsignal proportional zur Konzentration ist. Für die Ermittlung der optimalen Wellenlänge wurde ein UV-Spektrum über den Bereich von 190–400 nm mit Hilfe des UV-Spektrometers aufgenommen. Die Auswertung ergab, dass die optimale Wellenlänge zur Vermessung von Harnstoff in Wasser bei 200 nm liegt. Mit dem UV-Detektor Lambda1010 wurde dann bei dieser Wellenlänge die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes überprüft (siehe Abbildung 6.2). Es stellte sich heraus, dass dieses nur bei geringen Konzentrationen gültig ist. Außerdem wird das Detektorsignal sehr schnell zu groß und die Signalaufnahme ist nicht mehr stabil. Daher wurde nur bei geringen Konzentrationen gemessen ($\leq 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$).

Der in dieser Arbeit ermittelte Diffusionskoeffizient für Harnstoff in Wasser beträgt: $D_{12} = 1,038 \pm 0,023$ in $[10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ für $c=0,015 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei $T=298 \text{ K}$

Gosting und Akeley ermittelten für das System Harnstoff in Wasser bei 298 K mit Hilfe der Gouy-Interferometrie folgenden Zusammenhang für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$D_{12} = 1,3817 - 0,0783c + 0,00464c^2 \text{ in } [10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ für } c \leq 4M \text{ bei } T=298 \text{ K} [160]$$

Tabelle 6.2.: Vergleich des Diffusionskoeffizienten von Harnstoff in Wasser bei 298 K

	$D_{12} / 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
diese Arbeit	1,038
[160]	1,3805
[161]	1,3804
diese Arbeit durch Kalib.	1,377
D_{12} für $c=0,015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei $T=298 \text{ K}$	

Albright und Mills, die mittels einer Diaphragmazelle den Diffusionskoeffizienten bestimmten, erhielten:

$$D_{12} = 1,3817 - 0,0840c + 0,0035c^2 \text{ in } [10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ für } c \leq 4M \text{ bei } T=298 \text{ K [161]}$$

Der Vergleich mit den Daten aus der Literatur zeigt, dass der ermittelte Diffusionskoeffizient im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 2\%$ nicht mit diesen übereinstimmt (siehe Tabelle 6.2).

Die Werte dieser Arbeit weichen um $-24,8\%$ von [160] und [161] ab. Offensichtlich ist ein systematischer Fehler bei der Bestimmung des Kapillardurchmessers die Ursache für diese Abweichung. Daher wurde für die eigentlichen Messungen mit den ionischen Flüssigkeiten die Taylordispersionsapparatur mit den vorhandenen Daten aus der Literatur kalibriert.

Methoden zur Auswertung

Kapitel 5.4 beschreibt die unterschiedlichen Methoden zur Auswertung der experimentell ermittelten Peaks. An Hand des Systems Harnstoff/Wasser wurden diese Methoden miteinander verglichen. Wie schon in Kapitel 5.4 beschrieben, eignet sich nur die Vorgehensweise nach Gl. (5.53) bzw. nach Gl. (5.55). Um verbindliche Aussagen treffen zu können, wurden sämtliche Messungen des Systems Harnstoff/ Wasser mit beiden Methoden ausgewertet. Bei dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass beide Methoden gute Ergebnisse liefern: Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb $\pm 1,6\%$ miteinander überein und weisen eine Streuung der Messwerte von $\pm 1,7\%$ für Gl. (5.53) und $\pm 2,8\%$ für Gl. (5.55) auf (siehe Abbildung 6.3). Allerdings stellte sich bei der Anpassung der Messkurven mit Hilfe des Programms Origin7.0 der Firma Microcal heraus, dass die Anpassung von Gl. (5.55) an die experimentellen Messwerte sehr kompliziert ist, was an der großen Anzahl an anzupassenden Parametern liegt. Aus diesem Grund wurden spätere Messungen nur noch mit Hilfe von Gl. (5.53) ausgewertet.

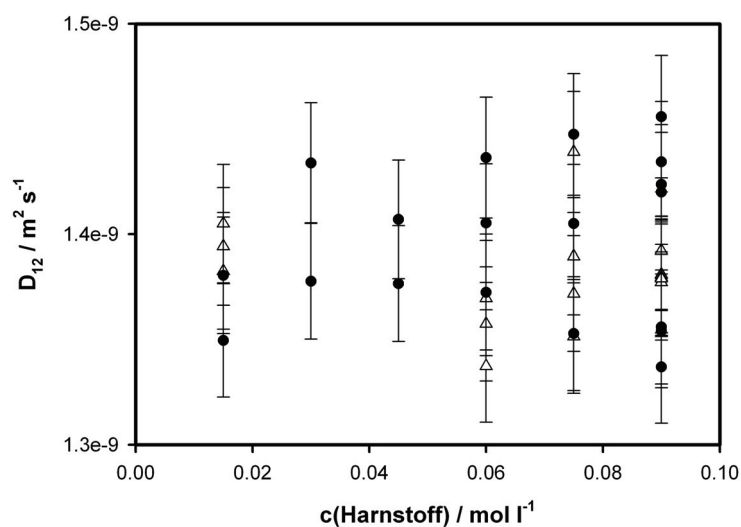


Abbildung 6.3.: Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient von Harnstoff.
Die dargestellten Werte sind die mittels Kalibrierung korrigierten Messwerte.
 \triangle – Auswertung nach Gl. (5.53), \bullet – Auswertung nach Gl. (5.55)

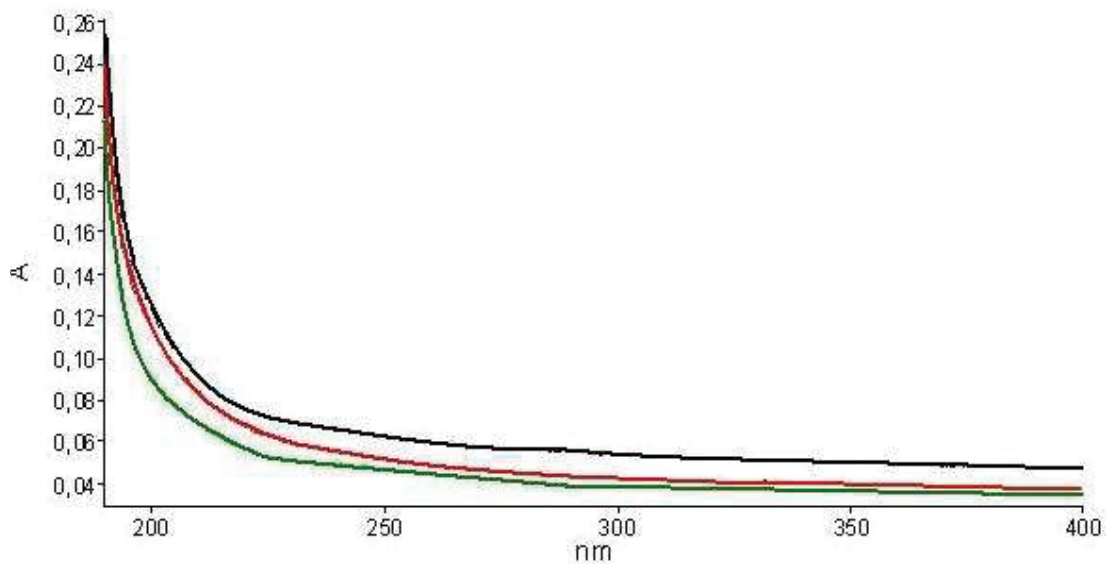


Abbildung 6.4.: Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[N_{4111}][NTf_2]$.
— $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, — $c = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
— $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

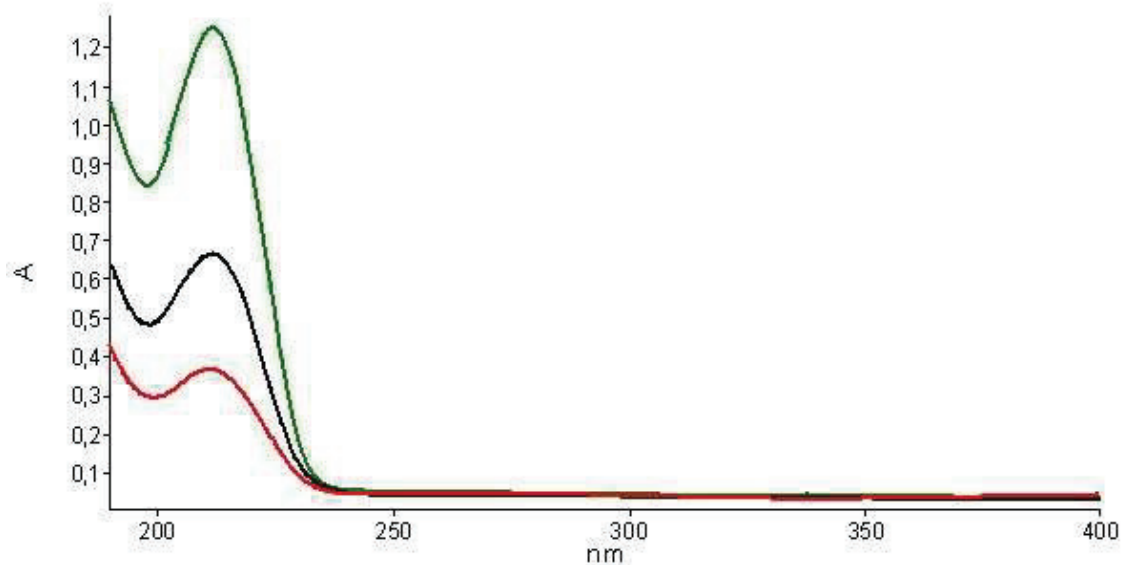


Abbildung 6.5.: Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$.

— $c = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, — $c = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
— $c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

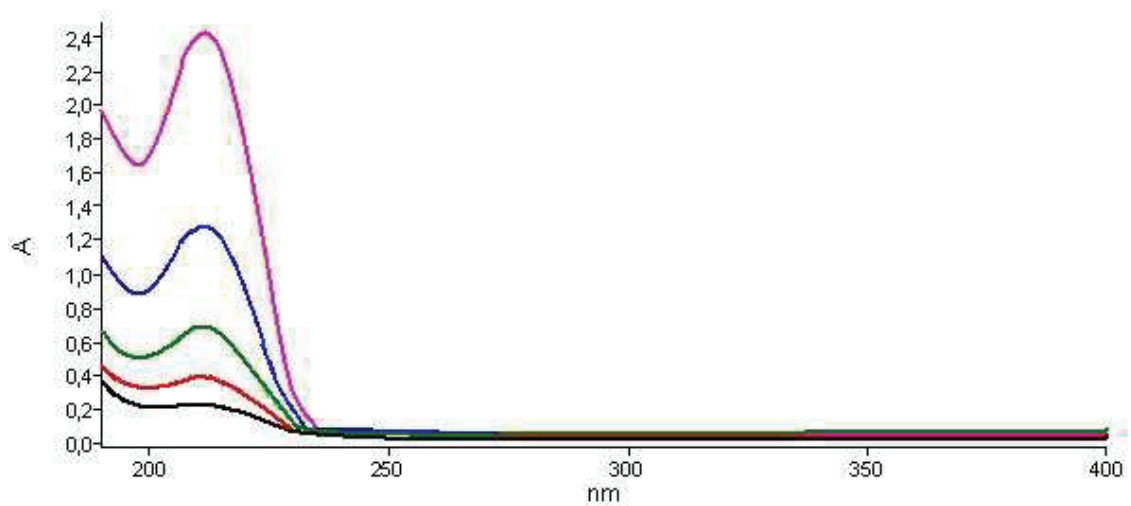


Abbildung 6.6.: Experimentell ermitteltes, konzentrationsabhängiges UV-Spektrum von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$.

— $c = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, — $c = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
— $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, — $c = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,
— $c = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

6.2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Nach umfangreichen Tests der Apparatur erfolgte die Messung von verschiedenen Proben. Für alle ionischen Flüssigkeiten, die hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung vermessen wurden, sollten nun in wässriger Lösung ihre Diffusionskoeffizienten temperatur- und konzentrationsabhängig vermessen werden. Aus den Testmessungen für das System Harnstoff/Wasser zeigte sich, dass eine konzentrationsabhängige Messung im untersuchten Konzentrationsbereich nicht möglich ist (siehe Abbildung 6.3). Daher konnte nur der Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten untersucht werden.

Da der derzeitige Aufbau nur über einen UV-Detektor verfügt, können nur UV-aktive Substanzen beobachtet werden. Dieses schließt die beiden Ammoniumsalze $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ aus. Wie am Beispiel in Abbildung 6.4 zu sehen ist, kann für diese Substanzen das Lambert-Beersche Gesetz nicht angewendet werden. Für die restlichen Substanzen ist die Untersuchung möglich und es wurde mittels UV-Spektrum die Wellenlänge mit der maximalen Extinktion λ_{max} bestimmt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich diese Wellenlänge bei der Vermessung unterschiedlicher Konzentrationen nicht verschiebt. Die UV-Spektren ähneln sich für alle verwendeten imidazoliumbasierten Salze sehr stark. Am Beispiel der Substanzen $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OCSO}_4]$ wird dies in den Abbildungen 6.5 und 6.6 deutlich. Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass λ_{max} 210 nm beträgt. Daher werden alle ionischen Flüssigkeiten bei dieser ermittelten Wellenlänge untersucht. Dazu wurde zuerst der Zusammenhang zwischen der Konzentration c der ionischen Flüssigkeit in Wasser und der gemessenen Extinktion E bestimmt. Es zeigte sich, dass für alle Substanzen ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration im Bereich $c \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ besteht. Die Ergebnisse der Überprüfung des Lambert-Beer-Gesetzes sind im Anhang in den Tabellen C.3 bis C.7 zusammengefasst. Daher kann die Auswertung der erhaltenen Peaks direkt ohne Umrechnung von Extinktion in Konzentration erfolgen.

Bei der anschließend erfolgten Ermittlung des Diffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten muss berücksichtigt werden, dass die Komponenten und chemischen Spezies im Messsystem differenziert werden müssen. Denn das zu untersuchende System weist nicht nur das Lösungsmittel Wasser und die ionische Flüssigkeit auf, sondern es treten außerdem die Kationen und Anionen in Erscheinung. Das System Wasser/ $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ besteht also aus folgenden Komponenten: Wasser, $[\text{C}_2\text{MIM}]^+$, $[\text{EtSO}_4]^-$ und $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ für den Fall, dass die ionische Flüssigkeit nicht vollständig dissoziiert. Das heißt, es müssen für das Experiment eigentlich vier Flüsse berücksichtigt werden. Aber die Flüsse der Kationen und Anionen sind nicht unabhängig voneinander, da in jedem System die Elektroneutralität bewahrt bleiben muss. Der Fluss von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ ist ebenfalls nicht unabhängig vom Fluss der Ionen, da ein Dissoziationsgleichgewicht existiert. Daher reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Flüsse auf einen und das System kann mit nur einem Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Für jede Substanz wurden je zwei verschiedene Konzentrationen vermessen. Die Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle C.8 aufgelistet. Von diesen Proben wurden jeweils 6 bis 7 Peaks vermessen. In den Abbildungen 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10 ist jeweils beispielhaft ein Dispersionspeak bei $T=298\text{ K}$ dargestellt. Wie in diesen Abbildungen zu sehen ist, sind die erhaltenen Peaks für alle Substanzen sehr ähnlich und es gibt keine bedeutenden Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen.

Die ermittelten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten sind in den Abbildungen 6.11, 6.12, 6.13 und 6.14 und im Anhang in Tabelle C.9 dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der Messung beträgt $\pm 2\%$. Für alle Substanzen wird beobachtet, dass der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur erwartungsgemäß größer wird und der Unterschied zwischen den beiden jeweils untersuchten Konzentrationen sehr gering ist. Nur für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ (Abbildung 6.12) zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient der beiden unterschiedlichen Konzentrationen bei 333 K differiert. Um diese Differenz zu erklären, wurden daher die Parameter der Apparatur überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die Bedingung nach Gleichung (5.46) für diese Temperatur nicht mehr erfüllt ist (siehe Anhang Tabelle C.2). Das bedeutet, dass alle bei 333 K aufgenommenen Werte stark fehlerbehaftet sind.

Die Auftragung der temperaturabhängigen Ergebnisse nach der Vogel-Tamman-Fulcher Beziehung (6.2) [162, 163] liefert eine formale Aktivierungsenergie E_A .

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.2)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante. Die aus den Diffusionsmessungen erhaltenen Werte sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Für diese Auftragung wurden die Werte, die für 333 K ermittelt wurde, nicht berücksichtigt (s.o.).

Aus der Auftragung von $\ln D_{12}$ versus $1/T$ wurde mittels linearer Regression die Koeffizienten D_0 und E_A ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der Auftragung $\ln D_{12}$ vs. $1/T$

Substanz	$D_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	17,2
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	18,3
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	19,5
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	19,5

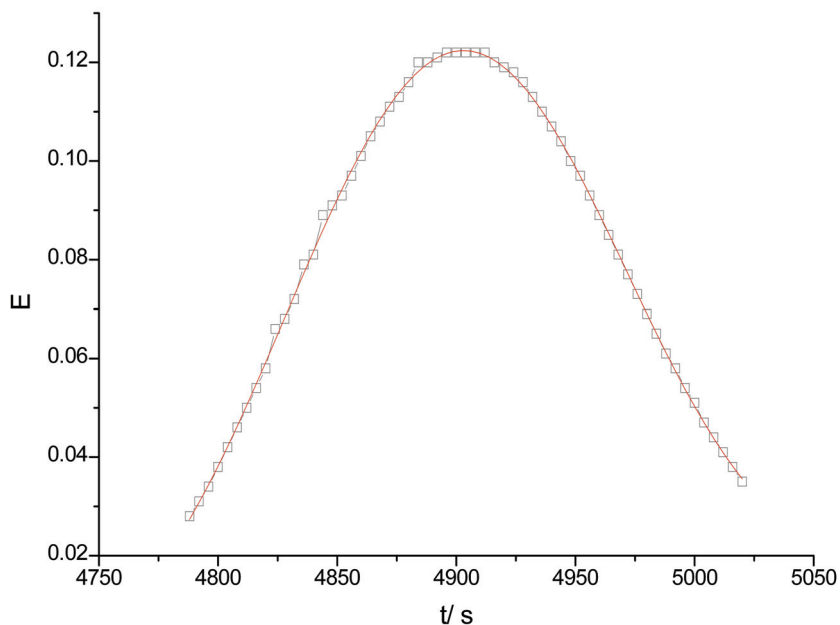


Abbildung 6.7.: Dispersionspeak für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser am Beispiel für $c_1=1,003 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 298 K.

□ Experiment, — Fit nach Gl. (5.53)

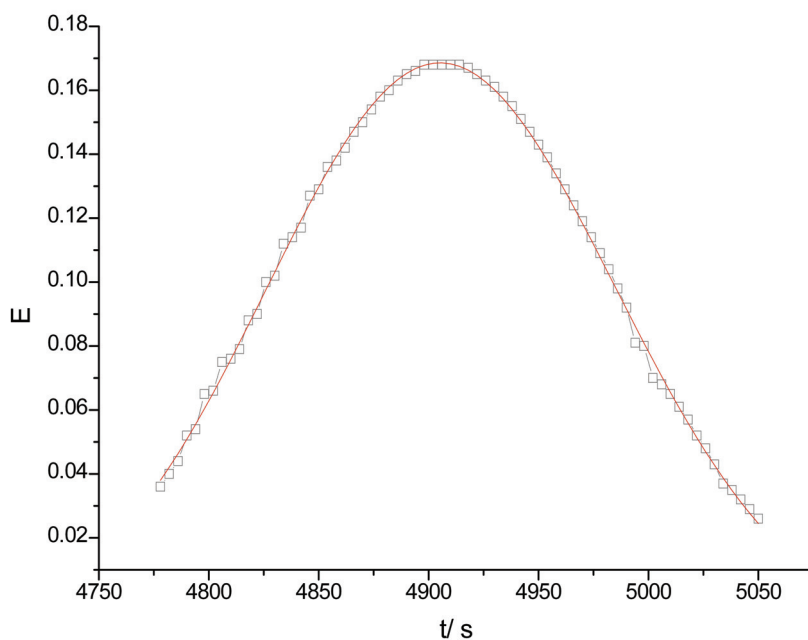


Abbildung 6.8.: Dispersionspeak für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ in Wasser am Beispiel für $c_1=0,99 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 298 K.

□ Experiment, — Fit nach Gl. (5.53)

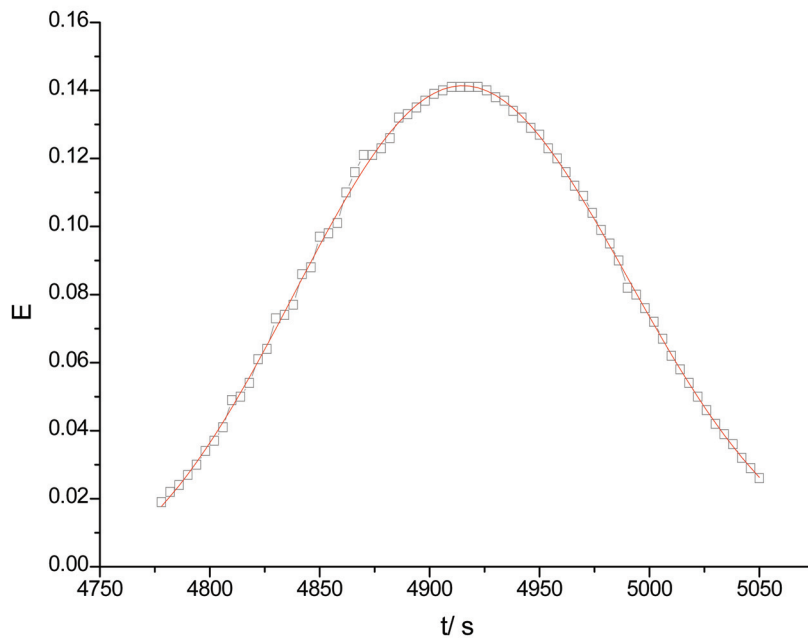


Abbildung 6.9.: Dispersionspeak für $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser am Beispiel für $c_1=0,89 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 298 K.
 \square Experiment, — Fit nach Gl. (5.53)

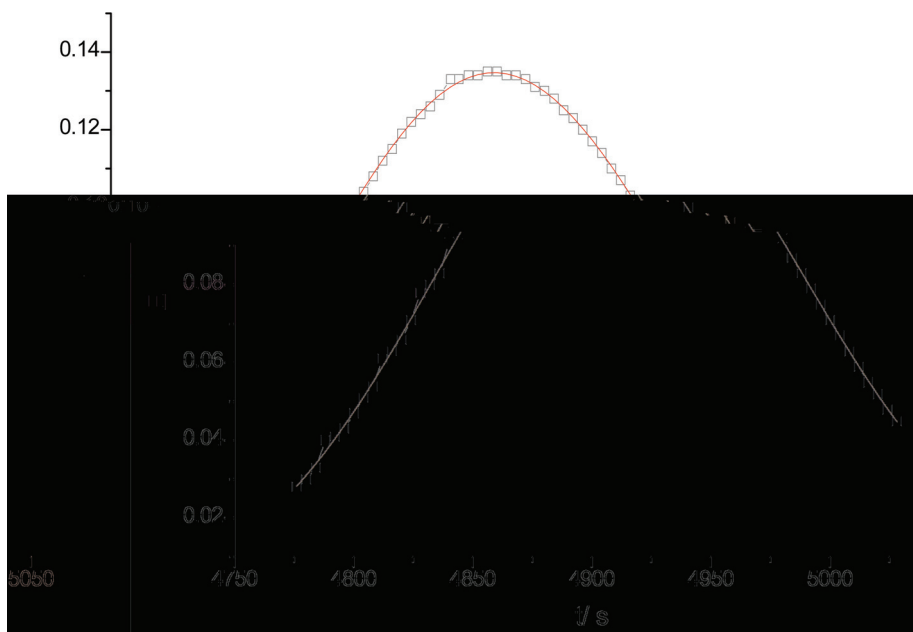


Abbildung 6.10.: Dispersionspeak für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser am Beispiel für $c_1=0,86 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 298 K.
 \square Experiment, — Fit nach Gl. (5.53)

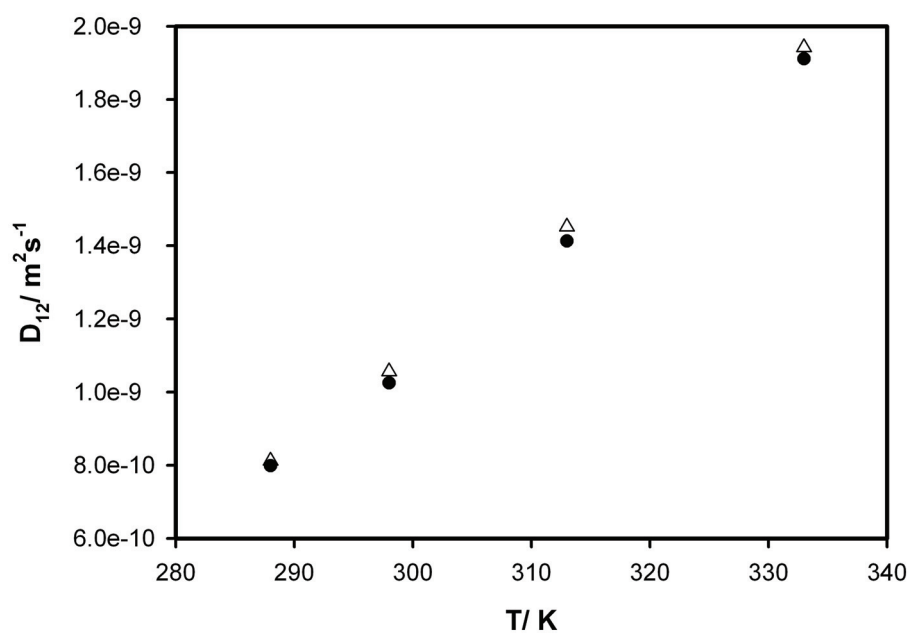


Abbildung 6.11.: Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser als Funktion der Temperatur.
 \bullet $c_{IL} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, \triangle $c_{IL} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

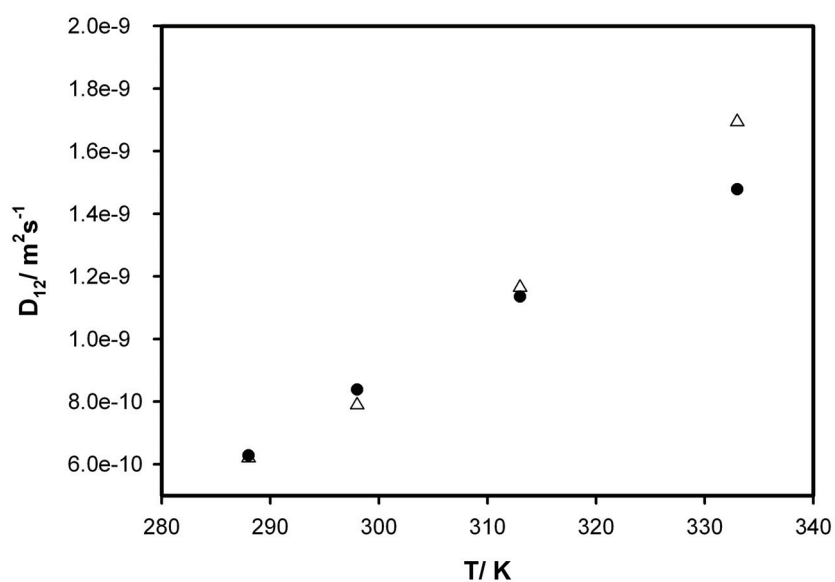


Abbildung 6.12.: Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ in Wasser als Funktion der Temperatur.
 \bullet $c_{IL} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, \triangle $c_{IL} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

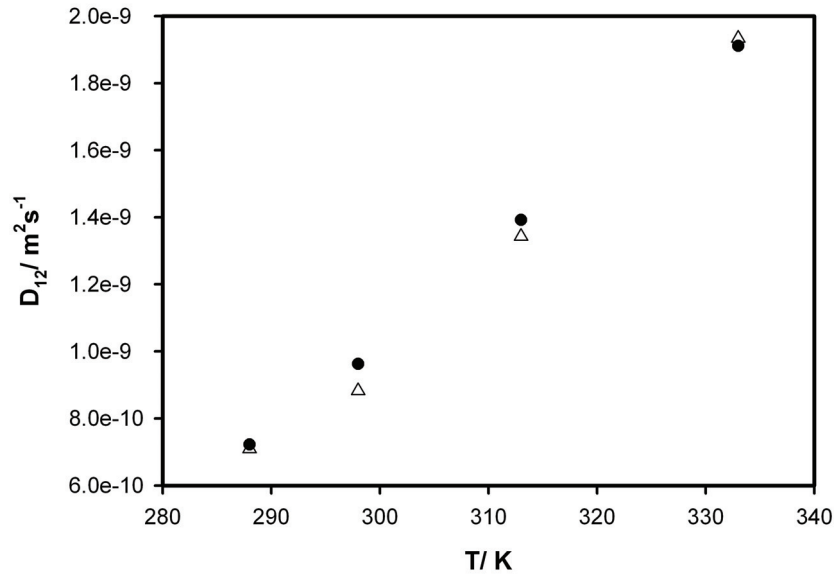


Abbildung 6.13.: Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser als Funktion der Temperatur.
 • $c_{IL} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\triangle c_{IL} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

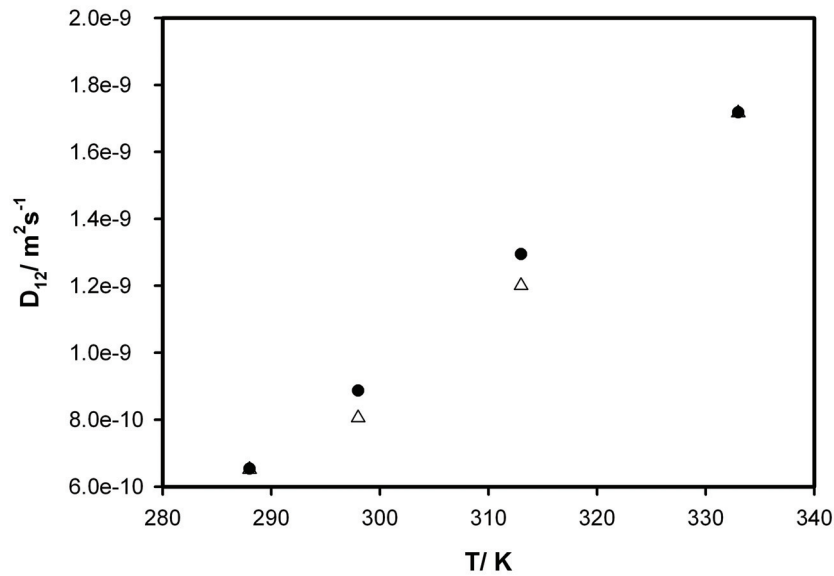


Abbildung 6.14.: Experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient D_{12} von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser als Funktion der Temperatur.
 • $c_{IL} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\triangle c_{IL} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

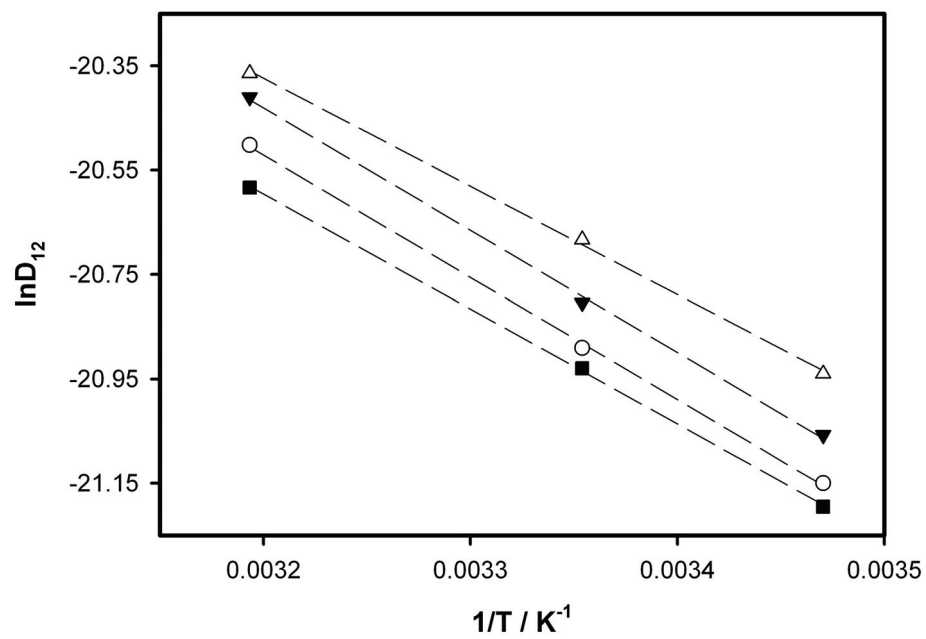


Abbildung 6.15.: Auftragung von $\ln D_{12}$ vs. $1/T$.

\triangle - $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, \blacksquare - $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$,
 \blacktriangledown - $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, \circ - $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$,

6.3. Bestimmung der hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen

Bei der Diffusion von Teilchen tritt eine Reibungskraft F_R auf, die vor allem aus der Viskosität des Lösungsmittels resultiert. Sie lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$F_R = f \cdot v \quad (6.3)$$

dabei ist v die Geschwindigkeit des Teilchens und f der Reibungskoeffizient. Setzt man diesen Ausdruck für die Triebkraft ein, die das Molekül in Bewegung hält und vergleicht mit dem ersten Fickschen Gesetz, so erhält man für ideale Lösungen:

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (6.4)$$

Der Reibungskoeffizient kann mit Hilfe der klassischen Hydrodynamik berechnet werden. Nach Sutherland [164] erhält man für eine Kugel mit dem Radius r_0 folgenden Ausdruck:

$$f = 6\pi\eta r_0 \left(\frac{2\eta + r_0\beta}{3\eta + r_0\beta} \right) \quad (6.5)$$

In Gleichung (6.5) beschreibt β den Gleitanteil zwischen dem diffundierenden Molekül und seiner Umgebung. Für diesen Vorgang gibt es zwei Grenzsituationen:

1. $\beta = \infty$. Es tritt kein Gleiten auf (no slip=stick-Bedingung). Dieser Fall tritt ein, wenn sich große Kugeln in einem Kontinuum befinden [164]. Dies sollte ebenfalls bei großen kugelförmigen Partikeln in einem Lösungsmittel mit deutlich kleinerer molaren Masse der Fall sein. Der Reibungskoeffizient wird dann zu $f = 6\pi\eta r_0$ und für den Diffusionskoeffizienten erhält man die bekannte Stokes-Einstein-Beziehung [165, 166]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_0} \quad (6.6)$$

2. $\beta = 0$. Unter dieser Bedingung könnte vollständiges Gleiten (slip-Grenzwert) erreicht werden, wenn bei der Diffusion ein Molekül in einem Medium diffundiert, das aus Molekülen vergleichbarer Größe besteht. Der Reibungskoeffizient wird dann zu $f = 4\pi\eta r_0$ und der Diffusionskoeffizient berechnet sich dann nach:

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta r_0} \quad (6.7)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden in starker Verdünnung gemessen. Die Lösung ist daher nah am idealen Zustand. Da die ionischen Flüssigkeiten eine deutlich größere molare Masse als Wasser besitzen, kann die Stokes-Einstein-

Tabelle 6.4.: Viskosität von Wasser bei 1 atm

T/ K	η / mPas
288	1,1385
298	0,8901
313	0,6520
333	0,4670

Beziehung genutzt werden, um den effektiven hydrodynamischen Radius der Teilchen r_0 zu bestimmen. Allerdings ist dabei zu beachten, dass diese Beziehung für kugelförmige Teilchen gilt. Zum Vergleich wurde die hydrodynamischen Radien ebenfalls nach Gleichung (6.7) bestimmt. Da die Diffusionskoeffizienten in starker Verdünnung aufgenommen wurden, wird angenommen, dass der Zusatz von ionischer Flüssigkeit nur einen sehr geringen Einfluss auf die Viskosität der Lösung hat. Daher kann für diese Berechnungen die Viskosität des Lösemittels Wasser [153] in guter Näherung genutzt werden. Die verwendeten Viskositäten sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 6.16 und im Anhang in den Tabellen C.10 und C.11 dargestellt. Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass sich die Werte für die hydrodynamischen Radien nicht systematisch mit der Temperatur ändern. In Abbildung 6.16 handelt es sich um die Mittelwerte der hydrodynamischen Radien, die bei den unterschiedlichen Temperaturen ermittelt wurden. Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass sich die Radien für die verschiedenen Substanzen kaum unterscheiden. Die Mittelwerte der effektiven hydrodynamischen Radien der Substanzen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Aus diesen Messungen lässt sich zumindest eine Reihenfolge für die unterschiedlichen Größen der einzelnen Substanzen ableiten:

$$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4] \approx [\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2] < [\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2] < [\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcsO}_4]$$

Der effektive hydrodynamische Radius ist nach der stick-Bedingung sehr klein (etwa 3\AA). Es scheint, dass die Stokes-Einstein-Beziehung nicht gut anwendbar ist. Die Radien nach Gl. (6.7) sind eher realistisch. Zum Vergleich: In der Arbeit von T. Köddermann [167] wurde der effektive hydrodynamische Radius von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Chloroform mittels Molekularsimulation bestimmt. Dieser Wert liegt bei $r_0 \approx 5\text{\AA}$ für das Ionenpaar bei einer Temperatur von 303 K.

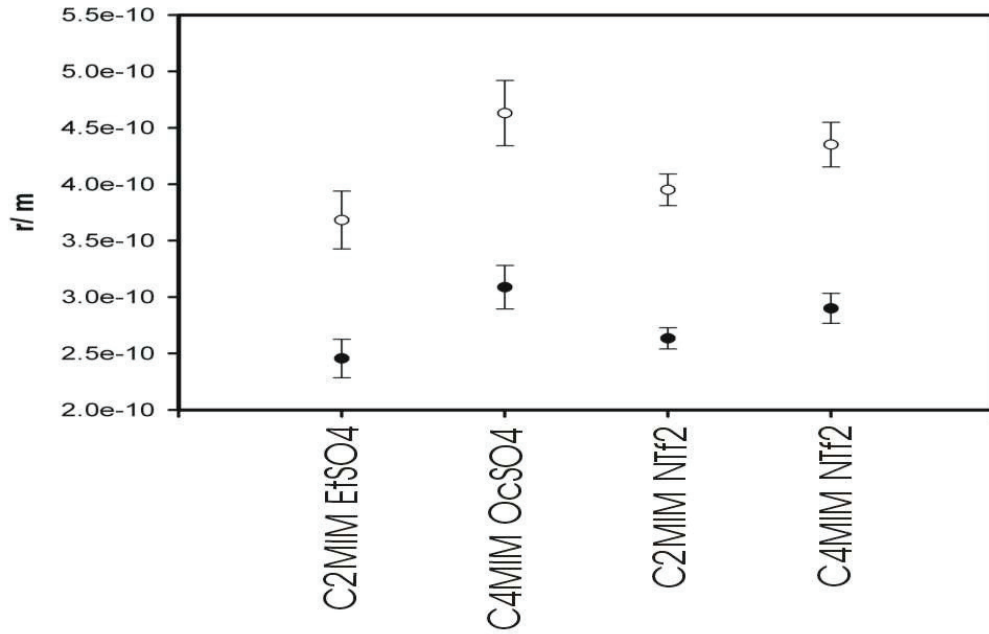


Abbildung 6.16.: Ermittelte effektive hydrodynamische Radien der ionischen Flüssigkeiten.

● stick-Bedingung (Gl. (6.6)), ○ slip-Bedingung (Gl. (6.7)).

Tabelle 6.5.: Mittelwerte der effektiven hydrodynamischen Radien der ionischen Flüssigkeiten, gemittelt über alle Temperaturen

Substanz	$r_0 \pm \Delta r_0 / 10^{-10} \text{m}$	$r_0 \pm \Delta r_0 / 10^{-10} \text{m}$
	stick	slip
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	$2,46 \pm 1,7 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \pm 2,7 \cdot 10^{-1}$
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	$3,09 \pm 1,9 \cdot 10^{-1}$	$4,63 \pm 2,9 \cdot 10^{-1}$
[C ₂ MIM][NTf ₂]	$2,63 \pm 0,9 \cdot 10^{-1}$	$3,95 \pm 1,4 \cdot 10^{-1}$
[C ₄ MIM][NTf ₂]	$2,90 \pm 1,3 \cdot 10^{-1}$	$4,35 \pm 2,0 \cdot 10^{-1}$

7. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war zum einen die Untersuchung der Grenzflächenspannung von verschiedenen ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen mit verschiedenen organischen Substanzen.

Es wurden die Reinstoffsysteme $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ untersucht. Desweiteren folgten Experimente zur Oberflächenspannung von Mischungen von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit verschiedenen kurzkettigen primären Alkoholen und $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit den gleichen Alkoholen. Außerdem wurde die Grenzflächenspannung zwischen den zwei flüssigen Phasen verschiedener Systeme von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit C6-Komponenten bestimmt. Zur Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung wurde die Pendant-Drop-Methode genutzt. Voraussetzung für die Bestimmung exakter Messwerte ist die Kenntnis der Dichte der untersuchten Medien.

Da es nach wie vor Schwierigkeiten mit der Herstellung von hochreinen ionischen Flüssigkeiten gibt, wurden die Dichten aller Substanzen in dieser Arbeit mit Hilfe eines Biegeschwingers untersucht. Weiterhin wurden die ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Wasser- und Halogenidgehaltes untersucht. Die erhaltenen Messwerte der Experimente mit reinen ionischen Flüssigkeiten wurden mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen verglichen, soweit Literaturwerte vorhanden sind. Bei diesen Vergleichen stellte sich heraus, dass die Dichten gut miteinander übereinstimmen. Nur die Daten von [127] zeigen eine deutliche Abweichung zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Bei dieser Arbeit gab es große Differenzen hinsichtlich des Wasser- und Halogenidgehaltes der untersuchten Substanzen. Der anschließende Vergleich der Oberflächenspannungen zeigte deutlich, dass diese Messungen deutlich durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl ein höherer Wassergehalt als auch ein höherer Halogenidgehalt die Oberflächenspannung erhöht. Wie stark dieser Einfluss ist, wurde jedoch nicht untersucht.

Für die restlichen Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Mischungen von NTf_2^- -Salzen wurden keine Vergleichsdaten gefunden. Es existieren jedoch verschiedene Publikationen für die Untersuchung von Imidazolium-Halogenid-Salzen in Wasser [22, 168]. Bei diesen Messungen wurde eine Aggregationskonzentration ähnlich zur kritischen Mizellkonzentration gefunden. Bei genauer Betrachtung des Systems $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Butanol kann eine ähnliche Form der erhaltenen Messkurve beobachtet werden. Es bietet sich also an, dieses Verhalten mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen zu vertiefen. Da der Stofftransport durch die Grenzschicht maßgeblich von den Grenzflächeneigenschaften bestimmt wird und damit die Struktur und Dicke der Grenzschicht, kann mit Gleichung (4.13) die Überschußkonzentration einer Substanz an der Phasengrenze bestimmt werden. Diese Betrachtung

sollte in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden, da diese Eigenschaften bei Extraktionsprozessen benötigt werden. In dieser Arbeit konnten diese Berechnungen nicht vorgenommen werden, da keine Literatur über konzentrationsabhängige Aktivitätskoeffizienten für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme existieren. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen generell möglich ist. Allerdings spielt die Wahl des Systems und der untersuchte Messbereich für die Durchführbarkeit der Messung eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 4.3).

Im zweiten Teil wurden die dynamischen Eigenschaften am Beispiel der Diffusion von Imidazolium-ionischen Flüssigkeiten in Wasser untersucht. Dazu wurde eine Diffusionsapparatur nach der Taylor-Dispersions-Methode aufgebaut. Es erfolgten umfangreiche Tests, um die Funktionsfähigkeit der Apparatur und die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen. Dazu wurde das Testsystem Harnstoff/Wasser umfangreich untersucht. Die Wahl fiel auf dieses System, da es bereits in vorangegangenen Arbeiten [150, 151] genutzt wurde und der Diffusionskoeffizient aus [160, 161] gut bekannt ist. Bei der Vermessung des Testsystems stellte sich heraus, dass nur sehr kleine Konzentrationen an Substanz in Wasser vermessen werden können. Weiterhin stellte sich heraus, dass eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im untersuchten Konzentrationsbereich nicht möglich ist, da keine signifikanten Änderungen des Messwertes zu beobachten ist.

Es wurde der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient von vier ionischen Flüssigkeiten in hoher Verdünnung in Wasser bestimmt. Dazu wurden erst die UV-Spektren ermittelt und anschließend die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes überprüft und bestätigt. Die Diffusionskoeffizienten wurden in einem Temperaturintervall von 288 K bis 333 K gemessen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Bedingungen für die Messtheorie bei 333 K nicht eingehalten wurden. Für zukünftige Messung sollten die Bedingungen dadurch eingehalten werden, indem die Flussrate verändert wird.

Aus den bestimmten Diffusionskoeffizienten konnten die effektiven hydrodynamischen Radien der ionischen Flüssigkeiten in Wasser mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung ermittelt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die in dieser Arbeit angegebenen Radien für sphärische Teilchen bestimmt wurden. Die in dieser Arbeit ermittelten Radien wurden sowohl für stick- als auch für slip-Bedingung bestimmt. Um die Resultate der Radien zu überprüfen und genauer eine Abschätzung des tatsächlichen Wertes für die hydrodynamischen Radien durchführen zu können, sollten diese Werte in Zukunft mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen und mit quantenchemischen Rechnungen verglichen werden.

Diese Arbeit zeigt, dass Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten gut mit der Methode der Taylor-Dispersion bestimmt werden können. Da der Diffusionskoeffizient beim Stofftransport eine große Rolle spielt, wäre es interessant auch Diffusionskoeffizienten von ionischen Flüssigkeiten in anderen Lösungsmitteln zu ermitteln.

Literaturverzeichnis

- [1] Colnot T., Pitner W.R. und Welz-Biermann U., *Toxicological screening and Assessment of Ionic Liquids*, (TMA3), 2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama, Japan, 2007.
- [2] Vagt U., *Ionic Liquids: Overview on commercial applications and first toxicological assessments*, (TTHC9), 2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama, Japan, 2007.
- [3] Evans R., *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. by D. Henderson und M. Dekker, CRC, 1992.
- [4] Evans R., *Liquids at Interfaces*, ed. by J. Charvolin und J. F. Joanny und J. Zinn-Justin, North Holland, 1990.
- [5] Blum L., *Advances in Chemical Physics*, **78** (1990) 171.
- [6] Charepanova T.A. und Stekolovnik A.V., *Mol. Phys.*, **82** (1994) 124.
- [7] Tjipto-Margo B., Sen A.K., Mederos L. und Sullivan D.E., *Mol. Phys.*, **67** (1989) 601.
- [8] Kierlik E., Phan S. und Rosinberg M.L., *ACS Symposium Series*, **629** (1996) 212.
- [9] Heintz A., *J. Chem. Thermodyn.*, **37** (2005) 525.
- [10] Freire M.G., Carvalho P.J., Fernandes A.M., Marrucho I.M., Queimada A.J. und Coutinho J.A.P., *J. Coll. Interf. Sci.*, **314** (2007) 621.
- [11] Law G. und Watson P.R., *Langmuir*, **17** (2001) 6138.
- [12] Martino W., Fernandez de la Mora J., Yoshida Y., Saito G. und Wilkes J., *Green Chem.*, **8** (2006) 390.
- [13] Halka V., Tsekov R. und Freyland W., *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) 3325.
- [14] Fitchett B.D., Rollings J.B. und Conboy J.C., *Langmuir*, **21** (2005) 12179.
- [15] Yang J.Z., Lu X.M., Gui J.S. und Xu W.G., *Green Chem.*, **6** (2004) 541–543.
- [16] Tong J., Liu Q.S., Guan W. und Yang J.Z., *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 3197–3200.
- [17] Yang J.Z., Zhang Q.G., Wang B. und Tong J., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 22521–22524.

- [18] Yang J.Z., Tong J., Li J.B., Li J.G. und Tong J., *Colloid and Interface Science*, **313** (2007) 374–377.
- [19] Bagno A., Butts C., Chiappe C., D’Amico F., Lord J.C.D., Pieraccini D. und Rastelli F., *Org. Biomol. Chem.*, **3** (2005) 1624–1630.
- [20] Ghatee M.H. und Zolghadr A.R., *Fluid Phase Equilibria*, **263** (2008) 168–175.
- [21] Detlefs M., Seddon K.R. und Shara M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 642–649.
- [22] Bowers J., Butts C.P., Martin P.J. und Vergara-Gutierrez M.C., *Langmuir*, **20** (2004) 2191–2198.
- [23] Wandschneider A., Lehmann J.K. und Heintz A., *J. Chem. Eng. Data*, **53** (2008) 596–599.
- [24] Arni A. (Hg.), *Römpps chemisches Wörterbuch*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [25] Treybal R.F., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1968, 2. Aufl.
- [26] Wakeham W.A. und Mason E.A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18** (1979) 301.
- [27] Alizadeh A., Nieto de Castro C. und Wakeham W., *Intern. J. Thermophys.*, **1** (1980) 243.
- [28] Alder B.J., Gass D.M. und Wainwright T.E., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 3813.
- [29] Tyrell H.J.V. und Harris K.R., *Diffusion in Liquids*, Butterworths, London, 1984.
- [30] Cussler E.L., *Diffusion: Mass transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [31] Wakeham W.A., Nagashima A. und Sengers J.V., *Measurement of the transport properties of fluids, Experimental thermodynamics, Vol.3*, Oxford, 1991.
- [32] Richter J., Leuchter A. und Palmer G., *Ionic Liquids in Synthesis*, S. 249–255 (Kap.4.3), Eds. P. Wasserscheid und T. Welton, WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [33] Su W.C., Chou C.H., Wong D.S.H. und Li M.H., *Fluid Phase Equilibria*, **252** (2007) 74.
- [34] Wasserscheid P. und Reim, *Angew. Chemie*, **112** (2000) 3926.
- [35] Hurley F.H., U.S. Patent 4 446 331 (1948).
- [36] Wier(Jr.) T.P. und Hurley F.H., U.S. Patent 4 446 349 (1948).
- [37] Wier(Jr.) T.P., U.S. Patent 4 446 350 (1948).
- [38] Walden P., *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, **8** (1914) 1800.
- [39] Yoke J.T., Weis J.F. und Tollin G., *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1210–1212.

-
- [40] Atwood J.L. und Atwood J.D., *Inorganic Compounds with Unusual Properties. Advances in Chemistry Series No. 150*, American Chemical Society: Washington DC., 1976.
- [41] Seddon K.R., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68** (1997) 351.
- [42] Earle M.J. und Seddon K.R., *Pure Appl. Chem.*, **772**.
- [43] Wasserscheid P., *Chemie in unserer Zeit*, **37** (2003) 52.
- [44] Arlt W., Seiler M., Carsten J. und Schneider T., Patent: WO 02/074718 (2002).
- [45] Favre F., Forestière A., Hugues F. und H. Olivier-Bourbigou J.A.C., *Pétrole et Techniques*, **441** (2002) 104–109.
- [46] Freemantle M., *Chemical and Engineering News*, **76** (1998) 32.
- [47] Freemantle M., *Chemical and Engineering News*, **81** (2003) 9.
- [48] Maase M., *Chemie in unserer Zeit*, **38** (2004) 434.
- [49] Seddon K.R., *Nature Materials*, **2** (2003) 363.
- [50] Chun S., Dzyba S.V. und Bartsch R.A., *Analytical Chem.*, **73** (2001) 3737–3741.
- [51] Wu C.T.A., Dissertation, University of Canterbury, New Zealand (2003).
- [52] Park S. und Kazlauskas R.J., *J. Org. Chem.*, **66** (2001) 8395–8401.
- [53] Billard I., Moutiers G., Labet A., El Azzi A., Gaillard C., Mariet C. und Lützenkirchen K., *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 1726–1733.
- [54] Böwing A.G. und Jess A., *Green Chem.*, **7** (2005) 230–235.
- [55] Kralisch D., Stark A., Körsten S., Kreisel G. und Ondruschka B., *Green Chem.*, **7** (2005) 301–309.
- [56] Umecky T., Kanakubo M. und Ikushima Y., *Fluid Phase Equilibria*, **228-229** (2005) 329–333.
- [57] Bonhôte P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K. und Grätzel M., *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 1168–1178.
- [58] Sun J., MacFarlane D.R. und Forsyth M., *Ionics*, **3** (1997) 356–362.
- [59] Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A. und Rogers R.D., *Green Chem.*, **3** (2001) 156–164.
- [60] Wasserscheid P., van Hal R. und Bösmann A., *Electrochemical Society Proceedings: Proceedings of the international symposium, Molten Salts XIII* (2002) 146–154.
- [61] Holbrey J.D., Reichert W.M., Swatowski R.P., Broker G.A., Pitner W.R., Seddon K.R. und Rogers R.D., *Green Chem.*, **4** (2002) 407–413.
- [62] Cooper E.I. und O’Sullivan E.J.M., *Electrochemical Society: Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts*, **92-16** (1992) 386–396.

- [63] Pringle J.M., Golding J., Forsyth C.M., Deacon G.B., Forsyth M. und MacFarlane D.R., *J. Materials Chem.*, **12** (2002) 3475–3480.
- [64] Gale R.J. und Osteryoung R.A., *Haloaluminates*, New York Plenum Press, 1983.
- [65] Yang J.Z., Tian P., He L.L. und Xu W.G., *Fluid Phase Equilibria*, **204** (2003) 295–302.
- [66] Zang S.L., Zhang Q.G., Huang M., Wang B. und Yang J.Z., *Fluid Phase Equilibria*, **230** (2005) 192–196.
- [67] Schreiter E.R., Stevens J.E., Ortwerth M.F. und Freeman R.G., *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 3935–3937.
- [68] Wasserscheid P. und Welton T. (Hg.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [69] Armarego W.L.F. und Perrin D.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, London, 1997, 4. Aufl.
- [70] Paulechka Y.U., Zaitsau D.H., Kabo G.J. und Stechnan A.A., *Thermochimica Acta*, **439** (2005) 158.
- [71] Zaitsau D.H., Kabo G.J., Strechan A.A., Paulechka Y., Tschersich A., Verevkin S.P. und Heintz A., *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 7303.
- [72] Wasserscheid P., *Nature*, **439** (2006) 797.
- [73] Wertz C., *unveröffentlichte Dissertationsschrift*, Universität Rostock, 2007.
- [74] Branco L.C., Rosa J.N., Ramos J.J.M. und Afonso C.A.M., *Chemistry – A European Journal*, **8** (2002) 3671–3677.
- [75] MacFarlane D.R., Forsyth S.A., Golding J. und Deacon G.B., *Green Chem.*, **4** (2002) 444–448.
- [76] Visser A.E., Swatłowski R.P., Reichert W.M., Griffith S.T. und Rogers R.D., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39** (2000) 3596–3604.
- [77] Renner R., *Environmental Science & Technology*, **35** (2001) 410A–413A.
- [78] Leadbeater N.E., Torenus H.M. und Tye H., *Tetrahedron*, **59** (2003) 2253–2258.
- [79] Pfruender H., Amidjojo M. und Weuster-Botz D., *Chemie Ingenieur Technik*, **76** (2004) 1240–1241.
- [80] Il thermo, <http://ilthermo.boulder/nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>, ©2006 by US Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, 06.06.2008.
- [81] Zhang S., Sun N., He X., Lu X. und Zhang X., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 1475.
- [82] Messungen durch BASF für verschiedene BASIONICS™, 2007.
- [83] Chan B.K.M., Chang N.H. und Grimmer M.R., *Aust. J. Chem.*, **30** (1977) 2005.

- [84] Ngo H.L., LeCompte K., Hargens L. und McEwan A.B., *Thermochim. Acta*, **97** (2000) 357.
- [85] Holbrey J.D. und Seddon K.R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **0** (1999) 2133.
- [86] Takahashi S., Koura N., Kohara S., Saboungi M.L. und Curtiss L.A., *Plasma Ions*, **2** (1999) 91.
- [87] Wertz C., Diplomarbeit, Universität Rostock (2002).
- [88] Heintz A., Lehmann J.K. und Wertz C., *J. Chem. Eng. Data*, **48** (2003) 472.
- [89] Noda A., Hayamizu K. und Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **105** (2001) 4603.
- [90] Tokuda H., , Hayamizu K., Ishii K., Susan A.B.H. und Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) 16593.
- [91] Tokuda H., , Hayamizu K., Ishii K., Susan A.B.H. und Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **109** (2005) 6103.
- [92] Eötvös R., *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, **27** (1886) 448.
- [93] van der Waals J.D., *Z. Phys. Chem.*, **13** (1894) 657.
- [94] Guggenheim E.A., *J. Chem. Phys.*, **13** (1945) 253.
- [95] Tschersich A., Diplomarbeit, Universität Rostock (2004).
- [96] Worthington A.M., *Proc. Roy. Soc. A*, **32** (1881) 362.
- [97] Ferguson A., *Phil. Mag. Ser. 6*, **23** (1912) 417.
- [98] Andreas J.M., Hauser E.A. und Tucker W.B., *J. Phys. Chem.*, **42** (1938) 1001.
- [99] Rusanov A.I. und Prokhorov V.A., *Studies in Interfaces 3: Interfacial Tensiometry*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [100] Rotenberg Y., L.Boruvka und Neumann A., *J. Coll. Interf. Sci.*, **93** (1983) 169.
- [101] Cheng P., Li D., Boruvka L., Rotenberg Y. und Neumann A.W., *Colloids and Surfaces*, **43** (1990) 151.
- [102] Anastasiadis S.H., Chen J.K., Koberstein J.T., Siegel A.F., Sohn J.E. und Emerson J.A., *J. Coll. Interf. Sci.*, **119** (1987) 55.
- [103] Girault H.H., Schiffrin D.J. und Smith B.D.V., *J. Coll. Interf. Sci.*, **101** (1984) 257.
- [104] Wigand G. und Franck E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98** (1994) 809.
- [105] Kreuser H., Dissertation, Universität Köln (1992).
- [106] Mainzer T., Diplomarbeit, Institut für physikalische Chemie, Universität Köln (1994).
- [107] Krüss GmbH, Hamburg, *Manual: Drop Shape Analysis 1 (d)*.
- [108] Kohlrausch F., *Praktische Physik, Bd.3: Tabellen und Diagramme*, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1996, 24. Aufl.

- [109] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Berlin, *PTB Stoffdatenblätter SDB11* (Jan. 1995).
- [110] Anton Paar KG, Graz, Austria, *Gebrauchsanleitung für Digitale Präzisions-Dichtemesseinrichtung für Flüssigkeiten und Gase*.
- [111] Anton Paar Germany GmbH, *Unterlagen zur Viskositätskorrektur bei Anton Paar Dichtemessgeräten*.
- [112] Levine I.N., *Physical Chemistry*, S. 25 (Kap. 2.1), McGraw-Hill, 2002, 5. Aufl.
- [113] Krummen M., Wasserscheid P. und Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 1411.
- [114] Jacquemin J., Husson P., Majer V. und Gomes M.F.C., *J. Solution Chem.*, **36** (2007) 967.
- [115] Tokueda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H., Hayamizu K. und Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **109** (2005) 6103.
- [116] Heintz A., Kulikov D.V. und Verevkin S.P., *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 894.
- [117] Tokueda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H., Hayamizu K. und Watanabe M., *J. Phys. Chem. B.*, **110** (2006) 19593.
- [118] Harris K.R., Kanakubo M. und Woolf L.A., *J. Chem. Eng. Data*, **52** (2007) 1080.
- [119] Troncoso J., Cerdeirina C.A., Sanmamed Y.A., Romani L. und Rebelo L.P.N., *J. Chem. Eng. Data*, **51** (2006) 1856.
- [120] Arce A., Rodriguez H. und Soto A., *Green Chem.*, **9** (2007) 247.
- [121] Gonzales E., Gonzale B., Calvar N. und Dominguez A., *J. Chem. Eng. Data*, **52** (2007) 1641.
- [122] Gomez E., Gonzales B., Calvar N., Tojo E. und Domingues A., *J. Chem. Eng. Data*, **51** (2006) 2096.
- [123] Rodriguez H. und Brennecke J.F., *J. Chem. Eng. Data*, **51** (2006) 5145.
- [124] Davila M.J., Aparicio S., Alcalde R., Garcia B. und Leal J.M., *Green Chem.*, **9** (2007) 221.
- [125] Wasserscheid P., van Hal R. und Bosmann A., *Green Chem.*, **4** (2002) 400.
- [126] Machida H., Sato Y. und Smith Jr. R.L., *Fluid Phase Equilibria*, **264** (2008) 147.
- [127] Kilaru P., Baker G. und Scovazzo P., *J. Chem. Eng. Data*, **52** (2007) 2306.
- [128] Ramsay W. und Shields J., *Phil. Trans. A*, **184** (1883) 647.
- [129] Butt H.J., Graf K. und Kappl M., *Physics and Chemistry of Interfaces*, S. 32–35, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [130] Wadewitz T., Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999).

- [131] Heintz A., Klasen D., Lehmann J.K. und Wertz C., *J. Solution Chem.*, **34** (2005) 1135.
- [132] Heintz A., Casas L.M., Nesterov I.A., Emel'yanenko V.N. und Verevkin S.P., *J. Chem. Eng. Data*, **50** (2005) 1510.
- [133] Wertz C., Tschersich A., Lehmann J.K. und Heintz A., *J. Mol. Liq.*, **131-132** (2007) 2.
- [134] Kuhn W., *Physik, Band I*, Westermann Schulbuchverlag GmbH, Braunschweig, 1994, 1. Aufl.
- [135] Cussler E.L., *Diffusion: Mass transfer in Fluid Systems*, Kap. Models for Diffusion, S. 1–9, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [136] Taylor G., *Proc. Roy. Soc. A.*, **219** (1953) 186.
- [137] Taylor G., *Proc. Roy. Soc. A.*, **225** (1954) 473.
- [138] Griffith A., *Proc. Phys. Soc.*, **23** (1911) 190–197.
- [139] Matsunaga N., Hori M. und Nagashima A., *High Temp. - High Press*, **23** (1991) 185.
- [140] Umezawa S. und Nagashima A., *High Temp. - High Press*, **23** (1991) 705.
- [141] Sengers J.M.H.L., Deiters U.K., Klask U., Swidersky P. und Schneider G.M., *Int. J. Thermodyn.*, **14** (1993) 893.
- [142] Grushka E. und Kikta E.K., *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 2297.
- [143] van de Ven-Lucassen I.M.J.J., Kemmere M.F. und Kerkhof P.J.A.M., *J. Solution Chem.*, **26** (1997) 1145.
- [144] Greiner W. und Stock H., *Hydrodynamik, Theoretische Physik, Vol. 2a*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1984.
- [145] Aris R., *Proc. Roy. Soc. A.*, **235** (1956) 67.
- [146] Heintz A., *Ableitung der Theorie der Taylor Dispersion und ihrer Gültigkeitsgrenzen*, unveröffentlichte Mitteilung, 1998.
- [147] Niesner R., Diplomarbeit, Universität Rostock (1999).
- [148] Zachmann H., *Mathematik für Chemiker*, VCH, Weinheim, 1994, 5. Aufl.
- [149] Bronstein I.N., Semendjajew K., Musiol G. und Mühlig H., *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 2001, 5. Aufl.
- [150] Niesner R. und Heintz A., *J. Chem. Eng. Data*, **45** (2000) 1121–1124.
- [151] Wandschneider D., Diplomarbeit, Universität Rostock (2001).
- [152] Eder F., *Moderne Messmethoden der Physik*, Bd. 1, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960, 2. Aufl.

- [153] Revised release on the iaps formulation 1985 for the viscosity of ordinary water substance, IAPWS: Executive Secretatry: Dr. R. B. Dooley, Structural Integrity Associates, Inc. L6J7L7 Canada.
- [154] Edgeworth F.Y., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **20** (1905) 36.
- [155] Cramer H., *Mathematical Methods of Statistics*, Princeton, New Jersey, 1971.
- [156] Harris K., *J. Solution Chem.*, **20** (1991) 595.
- [157] Levenberg K., *Quart. Appl. Math.*, **2** (1944) 7164.
- [158] Marquardt D.W., *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11** (1963) 431.
- [159] Golay M.J.E., *J. Chromatographie*, **186** (1979) 341.
- [160] Gosting C.J. und Akeley D.F., *JACS*, **74** (1952) 2058.
- [161] Albright J.G. und Mills R., *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 3120.
- [162] Vogel H., *Phys. Z.*, **22** (1921) 645.
- [163] Fulcher G.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **8** (1923) 339.
- [164] Sutherland G.B.B.M., *Phil. Mag.*, **85** (1905) 781.
- [165] Stokes G.G., *Trans. Cambridge Phil.*, **9** (1850) 8.
- [166] Einstein A., *Annalen der Physik*, **17** (1905) 549.
- [167] Koeddermann T., Dissertation, Technische Universität Dortmund (2008).
- [168] Blesic M., Marques M.H., Plechkova N.V., Seddon K.R., Rebelo L.P.N. und Lopes A., *Green Chem.*, **9** (2007) 481.

A. Tabellen zur Grenzflächenspannung

A.1. Reine ionische Flüssigkeiten

Tabelle A.1.: Dichten ρ der reinen ionischen Flüssigkeiten
 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

T/K	[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	[C ₂ MIM][NTf ₂]
278.15	1.4123	1.1198	1.5391
288.15	1.4030	1.1122	1.5289
298.15	1.3940	1.1046	1.5187
308.15	1.3850	1.0972	1.5087
318.15	1.3761	1.0896	1.4986
328.15	1.3673	1.0821	1.4887
T/K	[C ₄ MIM][NTf ₂]	[C ₂ MIM][EtSO ₄]	[C ₄ MIM][OcSO ₄]
278.15	1.4561	1.2551	1.0773
288.15	1.4462	1.2481	1.0704
298.15	1.4366	1.2411	1.0638
308.15	1.4270	1.2342	1.0571
318.15	1.4174	1.2273	1.0508
328.15	1.4079	1.2206	1.0443

$\Delta\rho = \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabelle A.2.: Oberflächenspannung σ der reinen ionischen Flüssigkeiten.

$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$			
T/K	[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	[C ₂ MIM][NTf ₂]
278.75	33.31	29.65	37.31
288.15	33.04	28.92	36.58
298.15	32.46	27.93	35.71
308.15	32.00	27.02	35.17
318.15	31.21	26.56	34.68
328.15	30.64	26.03	34.25
T/K	[C ₄ MIM][NTf ₂]	[C ₂ MIM][EtSO ₄]	[C ₄ MIM][OcSO ₄]
278.75	33.80	46.70	28.08
288.15	33.37	46.04	27.29
298.15	32.80	45.43	26.71
308.15	32.32	44.72	26.27
318.15	31.89	43.74	25.72
328.15	31.28	43.37	24.99
$\Delta\sigma = \pm 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$			

A.2. Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit Alkoholen

Tabelle A.3.: Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ + Methanol bei 298 K.

x_{IL}	ρ / g cm^{-3}	V_m^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1,0000	1,43640	0,0000
0,8229	1,41754	-0,0140
0,7721	1,41081	-0,0175
0,6137	1,38461	-0,0930
0,4936	1,35663	-0,1924
0,3239	1,29426	—
0,2616	1,25716	-0,3644
0,2511	1,24939	-0,3225
0,1943	1,20302	-0,3490
0,1833	1,19176	-0,3235
0,1278	1,09010	—
0,1054	1,08958	-0,3306
0,0878	1,05772	-0,3482
0,0434	0,95076	-0,2477
0,0353	0,92599	-0,2265
0,0000	0,78666	0,0000
$\Delta\rho=\pm 0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$		

Tabelle A.4.: Dichten ρ , Oberflächenspannungen σ und molare Exzessvolumina V_m^E der Mischungen von [C₄MIM][NTf₂] mit 1-Propanol als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} bei 298 K.

x_{IL}	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0.000	0.7990	23.34	0
0.035	0.8782	23.60	-0.096
0.131	1.0362	24.16	-0.154
0.202	1.1165	24.73	-0.143
0.296	1.1941	25.77	-0.027
0.373	1.2435	26.47	0.007
0.517	1.3118	28.60	0.128
0.664	1.3619	29.89	0.177
0.685	1.3680	30.54	0.167
0.884	1.4220	32.49	–
1.000	1.4364	32.80	0
$\Delta\rho = \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$			
$\Delta\sigma = \pm 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$			

Tabelle A.5.: Dichten ρ , Oberflächenspannungen σ und molare Exzessvolumina V_m^E der Mischungen von [C₄MIM][NTf₂] mit 1-Butanol als Funktion der Zusammensetzung x_{IL} bei 298 K.

x_{IL}	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0.0000	0.8053	23.96	0
0.0941	0.9622	23.98	-0.074
0.2025	1.0871	23.88	0.026
0.2045	1.0890	23.80	-0.089
0.3060	1.1726	24.16	0.088
0.3064	1.1725	24.25	0.101
0.3964	1.2305	25.17	0.134
0.5002	1.2836	26.79	0.227
0.5977	1.3235	28.32	0.405
0.6848	1.3548	29.56	–
0.8016	1.3886	30.96	0.404
0.8986	1.4134	31.94	0.271
1.0000	1.4364	32.80	0
$\Delta\rho = \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$			
$\Delta\sigma = \pm 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$			

Tabelle A.6.: Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol bei 298 K.

x_{PrOH}	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1,0000	0,79990	0
0,0000	1,10464	0
0,0798	1,10127	-0,076(*)
0,1852	1,09561	0,110
0,3273	1,08630	0,120
0,4375	1,07623	0,224
0,5089	1,06844	0,116
0,6437	1,04673	0,138
0,6901	1,03651	0,099
0,8004	1,00151	-0,054(*)
0,9102	0,93274	-0,024(*)
0,9444	0,89895	—
$\Delta\rho = \pm 0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$		
(*) für Redlich-Kister-Fit nicht berücksichtigt		

Tabelle A.7.: Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Propanol bei 298 K.

x_{PrOH}	$\rho_{\text{ber}} / \text{g cm}^{-3}$	$\sigma \pm \Delta\sigma / \text{mN m}^{-1}$
0,0000	1,1046	27,93 \pm 0,15
0,0798	1,1013	27,55 \pm 0,08
0,1154	1,0974	27,33 \pm 0,11
0,2400	1,0953	27,28 \pm 0,12
0,3882	1,0823	27,07 \pm 0,14
0,5006	1,0666	26,78 \pm 0,08
0,6112	1,0486	25,90 \pm 0,12
0,7404	1,0248	24,96 \pm 0,06
0,8004	1,0015	24,49 \pm 0,12
0,8910	0,9504	24,04 \pm 0,20
1,0000	0,7990	23,34 \pm 0,09

Tabelle A.8.: Dichten ϱ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Butanol bei 298 K.

x_{PrOH}	ϱ / g cm^{-3}	V_m^E / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0000	1,1046	0
0,0575	1,1018	0,009
0,1102	1,0989	0,030
0,2026	1,0927	0,267
0,2852	1,0864	0,290
0,3158	1,0841	0,184
0,4097	1,0749	0,199
0,5846	1,0501	0,242
0,6626	1,0338	0,223
0,7057	1,0226	0,183
0,8232	0,9783	0,168
0,8938	0,9353	0,030
1,0000	0,8069	0
$\Delta\varrho = \pm 0,00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$		

Tabelle A.9.: Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Butanol bei 298 K.

x_{IL}	ϱ_{ber} / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\sigma \pm \Delta\sigma$ / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0,0000	1,1046	$27,93 \pm 0,15$
0,0575	1,1018	$27,38 \pm 0,14$
0,1102	1,0989	$27,39 \pm 0,17$
0,1102	1,0981	$27,96 \pm 0,13$
0,2107	1,0930	$27,56 \pm 0,09$
0,3723	1,0784	$27,21 \pm 0,09$
0,4643	1,0665	$26,72 \pm 0,11$
0,5857	1,0483	$26,07 \pm 0,09$
0,6855	1,0289	$25,22 \pm 0,17$
0,8710	0,9504	$24,33 \pm 0,09$
1,0000	0,8053	$23,96 \pm 0,10$

Tabelle A.10.: Dichten ρ und Exzessvolumina V_m^E des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Pentanol bei 298 K.

x_{PrOH}	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0000	1,10464	0
0,1467	1,09545	0,066
0,2050	1,09103	0,108
0,2929	1,08350	0,099
0,5360	1,05219	0,230
0,8004	0,97930	0,047
0,8866	0,93093	0,015
0,9342	0,89188	-0,001
1,0000	0,81094	0
$\Delta\rho = \pm 0,00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$		

Tabelle A.11.: Oberflächenspannung σ des Systems $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ mit 1-Pentanol bei 298 K.

x_{IL}	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\sigma \pm \Delta\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0,0000	1,1046	$27,93 \pm 0,10$
0,1467	1,0954	$27,83 \pm 0,11$
0,2050	1,0910	$27,59 \pm 0,11$
0,2929	1,0835	$27,18 \pm 0,17$
0,4113	1,0694	$26,77 \pm 0,09$
0,5360	1,0522	$26,40 \pm 0,14$
0,6339	1,0337	$25,70 \pm 0,10$
0,8004	0,9793	$25,32 \pm 0,12$
0,9342	0,8919	$25,02 \pm 0,12$
1,0000	0,8110	$24,76 \pm 0,03$

A.3. Mischungen von [C₄MIM][NTf₂] mit C6-Komponenten

Tabelle A.12.: Grenzflächenspannung γ , Dichten ρ und die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ des Flüssig-Flüssig Systems [C₄MIM][NTf₂] + Toluol im Gleichgewicht.

T/ K	ρ_l / g cm ⁻³	ρ_u / g cm ⁻³	$\Delta\rho$ / g cm ⁻³	γ / mN m ⁻¹
278,98	1,1752	0,8805	0,2947	1,165
279,08	1,1709	0,8805	0,2904	1,151
283,86	1,1690	0,8754	0,2936	1,154
283,88	1,1684	0,8756	0,2928	1,155
288,67	1,1643	0,8713	0,2930	1,144
293,41	1,1586	0,8669	0,2917	1,135
298,16	1,1571	0,8627	0,2944	1,151
308,39	1,1468	0,8529	0,2939	1,153
317,75	1,1395	0,8440	0,2955	1,151
327,85	1,1311	0,8345	0,2966	1,140
$\Delta(\Delta\rho) = \pm 0,0003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
$\Delta\sigma = \pm 0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$				

Tabelle A.13.: Grenzflächenspannung γ , Dichten ρ und die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ des Flüssig-Flüssig Systems [C₄MIM][NTf₂] + Cyclohexanol im Gleichgewicht.

T/ K	ρ_l / g cm ⁻³	ρ_u / g cm ⁻³	$\Delta\rho$ / g cm ⁻³	$\gamma \pm \Delta\gamma$ / mN m ⁻¹
298,15	0,9599	1,2984	0,3385	0,777 \pm 0,014
300,15	0,9555	1,2831	0,3276	0,700 \pm 0,009
303,15	0,9627	1,2577	0,2950	0,498 \pm 0,007
305,85	0,9674	1,2479	0,2805	0,385 \pm 0,006
308,15	0,9726	1,2214	0,2488	0,233 \pm 0,005
310,25	1,0030	1,1664	0,1634	n.d.
$\Delta(\Delta\rho) = \pm 0,0005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$				

Tabelle A.14.: Grenzflächenspannung γ , Dichten ϱ und die Dichtedifferenz $\Delta\varrho$ des Flüssig-Flüssig Systems $[C_4MIM][NTf_2]$ + 1,2-Hexandiol im Gleichgewicht.

T/ K	ϱ_l / g · cm ⁻³	ϱ_u / g · cm ⁻³	$\Delta\varrho$ / g · cm ⁻³	γ / mN · m ⁻¹
293.75	0.9712	1.3763	0.4051	1.27 ± 0,01
298.14	0.9727	1.3609	0.3882	1.00 ± 0,01
303.18	0.9751	1.3426	0.3675	0.813 ± 0,007
305.80	0.9785	1.3315	0.3530	0.759 ± 0,005
308.17	0.9760	1.3245	0.3485	0.612 ± 0,009
310.60	0.9832	1.3082	0.3250	0.529 ± 0,007
312.56	0.9828	1.3016	0.3188	0.422 ± 0,004
318.20	0.9961	1.2641	0.2680	0.253 ± 0,003
323.20	1.0190	1.2144	0.1954	0.073 ± 0,007
$\Delta(\Delta\varrho) = \pm 0,0003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$				

B. Geräteparameter

B.1. Temperatur

Die Temperatur kann über den am Multimeter ausgelesenen Widerstand R_t berechnet werden:

$$R_t = R^0(1 + A \cdot T + B \cdot T^2). \quad (\text{B.1})$$

Dabei sind A, B und R_0 Konstanten, die sich aus der Kalibrierung ergeben.

Tabelle B.1.: Kalibrierdaten für Pt100

$R_t(\text{ref.})/\Omega$	$\theta/\text{°C}$	$R_t(\text{Pt100})/\Omega$	$\theta/\text{°C}$
100,028	0,02	99,968	0,03
108,327	20,93	108,073	20,88
111,943	30,08	111,636	30,02
115,749	39,74	115,555	40,07
119,764	49,96	119,277	49,60
123,415	59,28	123,116	59,41

B.2. Korrelationsfunktionen für Luft und Wasser

Sättigungsdampfdruck p_{sv} Wasser nach P. Giacomo [108]

$$p_{sv} = L \cdot \frac{\exp(AT^2 + BT + C + D/T)}{p} \quad (\text{B.2})$$

p_{sv} - Sättigungsdampfdruck
L - relative Luftfeuchte in %
p - Luftdruck in Pa
T - Temperatur in K

Dichte von Luft bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nach P. Giacomo [108]

$$\varrho_{Luft} = (a + b(CO_{2,Anteil} - CO_{2,normal}) \cdot 0,001 \cdot p/(ZT)) \cdot (1 + c \cdot p_{sv}) \quad (\text{B.3})$$

p_{sv} - Sättigungsdampfdruck
p - Luftdruck in Pa
 $CO_{2,Anteil}$ - standardmäßig auf 4% gesetzt
T - Temperatur in K

Dichte von H₂O bei 101,325 kPa und verschiedenen Temperaturen (0°C - 100°C) nach PTB-Stoffdatenblättern, 1995 [109]

a = 9,9983926E+02
b = 1,8240294E+01
c = -7,9356946E-03
d = -5,5594106E-05
e = 1,5576711E-07
f = -4,3529833E-10
g = 1,8174994E-02

$$\varrho = \frac{a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5}{1 + gT} \quad (\text{B.4})$$

mit $\frac{\Delta\varrho}{\varrho} \cdot 100 = 0,001\%$

Oberflächenspannung von Wasser nach PTB-Stoffdatenblättern, 1995 [109]

$$\sigma = A(1 - T_c)^{1/3} + B(1 - T_c)^{2/3} + C(1 - T_c) + D(1 - T_c)^{4/3} + E(1 - T_c)^{5/3} \quad (\text{B.5})$$

Genauigkeit:

273,15 – 450 K \longrightarrow 0,5 %
450 – 620 K \longrightarrow 0,3 %
620 – 643 K \longrightarrow 22 %

B.3. Bestimmung der Außendurchmesser der Kanülen

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung ist es wichtig, den genauen Radius der Kanüle zu kennen, an der der Tropfen hängt. Dazu wurden alle Kanülen mit Hilfe eine ABBÉ-Komparators untersucht. Jede Kanüle wurde mittels Bienenwachs auf einem Träger aus Glas befestigt und an einer Seite markiert. Diese Markierung soll bei der späteren Messung immer zur Kamera zeigen, da der Kapillarradius quer zu dieser Markierung bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Außendurchmesser der Kanülen ist in Tabelle B.2 dargestellt.

Tabelle B.2.: Außendurchmesser der Kanülen

Kanüle	Positions links	Position rechts	Durchmesser	Mittelwert
b	44,3339	42,8202	1,5137	1,512
	44,3762	42,8635	1,5127	
	44,3335	42,8232	1,5103	
	44,3370	42,8250	1,5120	
c	43,8011	42,2842	1,5169	1,507
	43,8303	42,3142	1,5161	
	43,8728	42,3674	1,5054	
	43,8166	42,3172	1,4994	
	44,4500	42,9530	1,4970	
	44,4390	42,9338	1,5052	
f	43,2494	42,0038	1,2456	1,248
	43,7596	42,5062	1,2534	
	43,7743	42,5360	1,2383	
	43,7868	42,5340	1,2528	
g	44,2525	42,9862	1,2663	1,263
	44,2525	42,9862	1,2663	
	44,2435	42,9895	1,2540	
	44,4452	43,1780	1,2672	
h	44,4982	43,5970	0,9012	0,902
	44,5070	43,5925	0,9145	
	44,4585	43,5600	0,8985	
	44,5102	43,6118	0,8984	
	44,5060	43,6108	0,8952	
i	44,1715	43,2822	0,8893	0,892
	44,2260	43,3269	0,8991	
	44,6992	43,8028	0,8964	
	44,6440	43,7605	0,8835	
k	44,2375	43,5338	0,7037	0,708
	44,2374	43,5316	0,7058	
	44,1884	43,4766	0,7118	
	44,1864	43,4768	0,7096	
l	44,2070	43,5018	0,7052	0,714
	44,2018	43,4894	0,7124	
	44,4345	43,7042	0,7303	
	44,3773	43,6694	0,7079	
m	44,0870	43,4414	0,6456	0,642
	44,3533	43,7127	0,6406	
	44,4148	43,7714	0,6434	
	44,4640	43,8238	0,6402	
n	44,1871	43,5541	0,6330	0,6282
	44,2298	43,6024	0,6274	
	44,2194	43,5952	0,6242	
o	44,5415	43,9924	0,5491	0,548
	44,5438	43,9968	0,5470	
	44,5975	44,0504	0,5471	
	44,5474	43,9997	0,5477	
bb	44,5722	44,0095	0,5627	0,568
	44,5243	43,9549	0,5694	
	44,5694	43,9968	0,5726	
	44,5170	43,9458	0,5712	
	44,1260	43,5612	0,5648	
	44,1719	43,7182	0,4537	

C. Tabellen zur Diffusion

C.1. Bedingungen für Taylor-Dispersion

Für die Konstruktion und den Betrieb der Apparatur sind folgende Bedingungen nach Gl. (5.45–5.50) zu erfüllen [27]:

Tabelle C.1.: Parameter nach Gl. (5.45–5.50). Gilt für: 298 K und $\Delta V/\Delta t = 0.05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Bedingung	Soll	Ist
Gl.(5.45)	≤ 1800	4,32
Gl.(5.46)	≤ 20	9,54
Gl.(5.47)	≥ 100	1452
Gl.(5.48)	≥ 10	309
Gl.(5.49)	> 700	1605
Gl.(5.50)	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$

Tabelle C.2.: Parameter nach Gl. (5.45–5.50). Gilt für: 333 K und $\Delta V/\Delta t = 0.05 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Bedingung	Soll	Ist
Gl.(5.45)	≤ 1800	8,11
Gl.(5.46)	≤ 20	33,70
Gl.(5.47)	≥ 100	1452
Gl.(5.48)	≥ 10	309
Gl.(5.49)	> 700	1605
Gl.(5.50)	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$

C.2. Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Tabelle C.3.: Experimentell ermittelte Extinktion von Harnstoff in Wasser bei 200 nm in Abhängigkeit von der Konzentration.

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	E
$2,37 \cdot 10^{-4}$	0,002
$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,042
$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,104
$5,93 \cdot 10^{-3}$	0,165
$8,99 \cdot 10^{-3}$	0,262
$1,38 \cdot 10^{-2}$	0,387
$E = 28,58 \cdot c$	

Tabelle C.4.: Experimentell ermittelte Extinktion von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser bei 210 nm in Abhängigkeit von der Konzentration.

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	E
$1,50 \cdot 10^{-4}$	0,215
$3,20 \cdot 10^{-4}$	0,458
$6,21 \cdot 10^{-4}$	0,889
$9,00 \cdot 10^{-3}$	1,291
$E = 1432,75 \cdot c$	

Tabelle C.5.: Experimentell ermittelte Extinktion von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ in Wasser bei 210 nm in Abhängigkeit von der Konzentration.

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	E
$1,41 \cdot 10^{-4}$	0,215
$2,83 \cdot 10^{-4}$	0,458
$5,67 \cdot 10^{-4}$	0,889
$1,00 \cdot 10^{-3}$	1,291
$E = 1436,71 \cdot c$	

Tabelle C.6.: Experimentell ermittelte Extinktion von $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ in Wasser bei 210 nm in Abhängigkeit von der Konzentration.

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	E
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,137
$1,70 \cdot 10^{-4}$	0,214
$3,30 \cdot 10^{-4}$	0,452
$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,700
$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,895
$1,00 \cdot 10^{-3}$	1,432 $E=1432,18 \cdot c$

Tabelle C.7.: Experimentell ermittelte Extinktion von $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ in Wasser bei 210 nm in Abhängigkeit von der Konzentration.

$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	E
$7,53 \cdot 10^{-5}$	0,155
$1,51 \cdot 10^{-4}$	0,255
$3,01 \cdot 10^{-4}$	0,435
$6,03 \cdot 10^{-4}$	0,819
$1,21 \cdot 10^{-3}$	1,546 $E=1311,88 \cdot c$

C.3. Diffusionskoeffizienten

Tabelle C.8.: Reale Konzentration der ionischen Flüssigkeiten in der wässrigen Lösung.

Substanz	$c_1 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_2 / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$	$1,003 \cdot 10^{-3}$	$5,015 \cdot 10^{-4}$
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$	$9,991 \cdot 10^{-4}$	$4,995 \cdot 10^{-4}$
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	$8,944 \cdot 10^{-4}$	$3,578 \cdot 10^{-4}$
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	$8,632 \cdot 10^{-4}$	$3,453 \cdot 10^{-4}$

Tabelle C.9.: Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Substanz	T/ K	$D_{12}(c_1) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{12}(c_2) / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$	288	$8,118 \cdot 10^{-10}$	$7,984 \cdot 10^{-10}$
	298	$1,056 \cdot 10^{-9}$	$1,025 \cdot 10^{-9}$
	313	$1,452 \cdot 10^{-9}$	$1,412 \cdot 10^{-9}$
	333	$1,942 \cdot 10^{-9}$	$1,911 \cdot 10^{-9}$
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$	288	$6,196 \cdot 10^{-10}$	$6,286 \cdot 10^{-10}$
	298	$7,888 \cdot 10^{-10}$	$8,384 \cdot 10^{-10}$
	313	$1,165 \cdot 10^{-9}$	$1,135 \cdot 10^{-9}$
	333	$1,694 \cdot 10^{-9}$	$1,479 \cdot 10^{-9}$
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	288	$7,093 \cdot 10^{-10}$	$7,225 \cdot 10^{-10}$
	298	$8,825 \cdot 10^{-10}$	$9,625 \cdot 10^{-10}$
	313	$1,343 \cdot 10^{-9}$	$1,392 \cdot 10^{-9}$
	333	$1,933 \cdot 10^{-9}$	$1,911 \cdot 10^{-9}$
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	288	$6,517 \cdot 10^{-10}$	$6,541 \cdot 10^{-10}$
	298	$8,053 \cdot 10^{-10}$	$8,866 \cdot 10^{-10}$
	313	$1,201 \cdot 10^{-9}$	$1,294 \cdot 10^{-9}$
	333	$1,717 \cdot 10^{-9}$	$1,718 \cdot 10^{-9}$

C.4. Bestimmung des effektiven hydrodynamischen Radius der diffundierenden Teilchen

Tabelle C.10.: Bestimmung der effektiven hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen (stick-Bedingung).

Substanz	T/ K	$r(c_1) / 10^{-10}\text{m}$	$r(c_2) / 10^{-10}\text{m}$	$r \pm \Delta r_{\text{mittel}} / 10^{-10}\text{m}$
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	288	2,28	2,32	
	298	2,32	2,39	
	313	2,42	2,49	
	333	2,69	2,73	$2,46 \pm 1,71 \cdot 10^{-1}$
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	288	2,99	2,95	
	298	3,11	2,92	
	313	3,01	3,09	
	333	3,08	3,53	$3,09 \pm 1,93 \cdot 10^{-1}$
[C ₂ MIM][NTf ₂]	288	2,61	2,56	
	298	2,78	2,55	
	313	2,61	2,52	
	333	2,70	2,79	$2,63 \pm 9,32 \cdot 10^{-2}$
[C ₄ MIM][NTf ₂]	288	2,84	2,83	
	298	3,04	2,77	
	313	2,92	2,71	
	333	3,04	3,04	$2,90 \pm 1,32 \cdot 10^{-1}$

C.4. Bestimmung des effektiven hydrodynamischen Radius der diffundierenden Teilchen

Tabelle C.11.: Bestimmung der effektiven hydrodynamischen Radien der diffundierenden Teilchen (slip-Bedingung).

Substanz	T/ K	$r(c_1) / 10^{-10}\text{m}$	$r(c_2) / 10^{-10}\text{m}$	$r \pm \Delta r_{\text{mittel}} / 10^{-10}\text{m}$
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	288	3,42	3,48	
	298	3,48	3,59	
	313	3,63	3,73	
	333	4,03	4,10	$3,68 \pm 2,56 \cdot 10^{-1}$
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	288	4,49	4,42	
	298	4,66	4,39	
	313	4,52	4,64	
	333	4,63	5,30	$4,63 \pm 2,89 \cdot 10^{-1}$
[C ₂ MIM][NTf ₂]	288	3,92	3,85	
	298	4,17	3,82	
	313	3,92	3,78	
	333	4,05	4,10	$3,95 \pm 1,40 \cdot 10^{-1}$
[C ₄ MIM][NTf ₂]	288	4,26	$4,25 \cdot 10^{-1}$	
	298	4,57	4,15	
	313	4,39	4,07	
	333	4,56	4,56	$4,35 \pm 1,98 \cdot 10^{-1}$

D. Chemikalien

D.1. Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten außer $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ wurden durch die Arbeitsgruppe von P. Wasserscheid (Universität Erlangen) synthetisiert. $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ wurde durch die Firma IoLiTec GmbH bezogen. Dabei erfolgte die Synthese nach dem Prinzip der Quaternisierung des N-Alkylimidazolols bzw. tertiären Amins unter Verwendung eines Alkylierungsreagenzes (z. B. Alkylhalogenid oder Dialkylsulfate) mit der gewünschten Kettenlänge. Dadurch entsteht eine ionische Zwischenverbindung, die ebenfalls eine ionische Flüssigkeit ist. Durch anschließenden Ionenaustausch konnte die gewünschte Verbindung hergestellt werden. Zur Reinigung wurden die flüchtigen Komponenten im Hochvakuum (24 h, ca. 325 K) entfernt.



Die Synthese erfolgt über Umsetzung von N-Methylimidazol mit Diethylsulfat.



N-Butylimidazol wurde mit Dimethylsulfat in CH_2Cl_2 umgesetzt. Das isolierte $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{MeSO}_4]$ wurde anschließend mit 1-Octanol und unter Zusatz eines sauren Ionenaustauschers (DOWEX[®]) in das $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OcSO}_4]$ überführt. Als Nebenprodukt entsteht MeOH, das regelmäßig unter reduziertem Druck aus der Reaktionsmischung entfernt werden muss. Daher wird das Reaktionsgleichgewicht zum gewünschten Produkt verschoben. Mit Aluminiumoxid kann die leicht saure IL neutralisiert werden, dabei löst sich allerdings etwa 2 % Al_2O_3 in der ionischen Flüssigkeit.



Die Synthese erfolgte über den halogenfreien Syntheseweg [87]. Die Vorstufe $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ wurde über Umsetzung des N-Methylimidazols mit Diethylsulfat dargestellt. Dann erfolgt mittels Hydrolyse ein Anionenaustausch, so dass $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{HSO}_4]$ entsteht. Anschließend erfolgte ein zweiter Anionenaustausch mit einer wässrigen LiNTf_2 -Lösung. Da das entstandene $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ praktisch wasserunlöslich ist, bildet sich ein 2-Phasensystem aus. Die Phasen wurden getrennt und die IL solange mit Wasser ausgeschüttelt, bis dieses einen neutralen pH-Wert aufwies. Anschließend wurde die IL getrocknet.

$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$

Im Gegensatz zu $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ erfolgte hier die Synthese über das $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Cl}$. Dazu wurde das N-Methylimidazol bei Raumtemperatur mit 1-Chlorbutan umgesetzt. Der Austausch des Anions erfolgte über Zugabe von wässriger LiNTf_2 -Lösung. Hier tritt ebenfalls eine Phasentrennung auf. Die IL-Phase wurde solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase einen neutralen pH-Wert und keine Chlorid-Ionen mehr auswies. Anschließend erfolgte die Trocknung der IL.

$[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$

N-Butyldimethylamin wird mit frisch destilliertem Dimethylsulfat bei 273 K in CH_2Cl_2 unter Ar-Schutzatmosphäre umgesetzt. Dabei bildet sich zunächst $[\text{N}_{4111}][\text{MeSO}_4]$. Anschließend erfolgt wieder ein Anionenaustausch mit LiNTf_2 . Das $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ wurde durch Phasentrennung isoliert und im Hochvakuum aufgereinigt.

$[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$

Zur Darstellung dieser IL wird Trioctylamin mit Dimethylsulfat auf analogem Weg zu $[\text{N}_{8881}][\text{MeSO}_4]$ umgesetzt. Durch Zusatz von LiNTf_2 wird $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ erhalten und aufgereinigt.

D.2. Charakterisierung der untersuchten Substanzen

Alle ionischen Flüssigkeiten sind mittels ^1H -NMR-Spektroskopie auf mögliche Verunreinigungen überprüft worden. Es sind keine festgestellt worden. Durch Zugabe von Silbernitratlösung konnten keine Halogenide (insbesondere Chlorid) nachgewiesen werden. Bevor die Chemikalien eingesetzt wurden, wurden sie im Hochvakuum getrocknet und deren Wassergehalt mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die genaue Charakterisierung aller verwendeten Substanzen ist in Tabelle D.1 zusammengefasst.

Tabelle D.1.: Charakterisierung der verwendeten Substanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit ¹ / %	w_{H_2O} ² / ppm
[C ₂ MIM][NTf ₂]	AG Wasserscheid	≥98	≤200
[C ₄ MIM][NTf ₂]	AG Wasserscheid	≥98	≤215
[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	AG Wasserscheid	≥98	≤160
[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	AG Wasserscheid	≥98	≤150
[C ₂ MIM][EtSO ₄]	IoLiTec	≥98	≤1800
[C ₄ MIM][OcSO ₄]	AG Wasserscheid	≥98	≤1800
1-Methanol	FLUKA	≥99,8	≤40
1-Propanol	FLUKA	≥99,8	≤70
1-Butanol	FLUKA	≥99,8	≤80
1-Pentanol	FLUKA	≥99,0	≤51
Toluol	FLUKA	≥99,7	≤32
1,2-Hexandiol	FLUKA	≥97	≤600
Cyclohexanol	FLUKA	≥99,8	≤550*

*während der Messung stieg der Wassergehalt bis zu 2500 ppm

¹ Angaben des Herstellers

² Karl-Fischer-Titration

Es sind keine Halogenide in den ILs detektierbar.

Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich besonders bei Herrn Prof. Dr. A. Heintz für die interessante Themenstellung und die sehr gute Betreuung bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. J.K. Lehmann für die stets gewährte Unterstützung und vielen Diskussionen bei auftretenden Problemen.

Frau D. Klasen, Frau N. Kuhn und Frau E. Schmidt danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung verschiedener Messreihen. Herrn E. Kuhn möchte ich für die Umsetzung der Programmierung zur Auslesung des Detektors danken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Instituts für Chemie - Herrn P. Kumm und Herrn M. Riedel - für die Anfertigung der Apparaturen und Ausführung schneller Reparaturen danken.

Meinem Mann, meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die stets gewährte Unterstützung und Geduld.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Physikalische Chemie für ihre Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:
Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen

selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzen Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock,

Lebenslauf

ANNA WANDSCHNEIDER

Name	Anna Wandschneider, geb. Tschersich
Geburtsdatum	08.07.1980
Geburtsort	Neubrandenburg
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

10/99–07/04	Chemiestudium an der Universität Rostock, Diplomarbeit in der Fachrichtung Physikalische Chemie, Betreuer: Prof. Dr. A. Heintz <i>„Aufbau und Test einer Apparatur zur Messung von Grenzflächenspannungen nach der Pendant-Drop-Methode“</i>
seit 10/04	Promotionsstudium an der Universität Rostock auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie, Betreuer: Prof. Dr. A. Heintz <i>„Grenzflächenspannung und Diffusion von ionischen Flüssigkeiten und ihren binären Mischungen“</i>

Veröffentlichungen und wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

- Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol *J. Chem. Eng. Data* **53** (2008) 596-599
- Liquid-Liquid Equilibria and liquid-liquid interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids *J. Mol. Liq.* **131-132** (2007) 2
- Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 7303

Poster

- Thermodynamik – Kolloquium 2007, VDI, Oktober 2007, Rostock, Deutschland
A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz
„Oberflächenspannungsmessungen von reinen Ionischen Flüssigkeiten und ihren Mischungen mit Alkoholen einschließlich der Bestimmung von Exzessvolumina“

- 2nd International Congress on Ionic Liquids 5. – 10. August 2007, Yokohama, Japan
A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz
„Surface tension measurements of pure ionic liquids and mixtures with alcohols including excess volumes“
- XVI. International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Juli 2007, Suzdal, Russland
A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz
„Liquid-liquid phase equilibria and interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids“
- THERMO International 2006, 30. Juli – 04. August 2006, Boulder, USA
A. Heintz, A. Tschersich and C. Wertz
„Liquid-liquid phase equilibria and interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids“
- 92nd Bunsen-Colloquium, 23. – 23. März 2006, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland
C. Wertz, A. Tschersich, J. K. Lehmann, A. Heintz
„Liquid-liquid equilibria and interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids“
- 1st International Congress on Ionic Liquids 19. – 22. Juni 2005, Salzburg, Österreich
C. Wertz, A. Heintz, J. K. Lehmann, A. Tschersich
„Liquid-liquid equilibria, liquid densities and interphase tension measurements in ionic liquid + non-aqueous solvent mixtures“